

**Zeitaufgelöste in-situ RHEED-Messungen
während der Laserablation von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, SrTiO_3 und
 $(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{ZrO}_2$ und Charakterisierung der Schichten mit
dem Raster-Tunnel-Mikroskop, RBS
und elektrischen Methoden**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg**

vorgelegt von

Helmut Karl

Augsburg, Dezember 1993

Tag der mündlichen Prüfung: 28.2.94

1. Berichterstatter: Prof. Dr. B. Stritzker

2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Samwer

Gliederung

1. Einleitung	5
2. Schichtherstellung und Meßmethoden	7
2.1. Laserablation	7
2.2. Charakterisierungsmethoden der Schichten	11
2.2.1. In-situ Reflection High Energy-Electron Diffraction (RHEED) und RHEED-Oszillationen	11
2.2.2. Raster-Tunnel-Mikroskopie	20
2.2.3. Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS) und Channeling	22
2.2.4. DC-Leitfähigkeit von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten	25
2.2.5. Hochfrequenz Oberflächenwiderstands- messungen an $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - Schichten bei 87 GHz	26
3. Ergebnisse	30
3.1. Wachstum von c-Achsen orientierten $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten	30
3.1.1. Laserpuls modulierte RHEED-Oszillationen	30
3.1.2. Stufenwachstum auf leicht fehlorientierten (100) SrTiO_3 -Oberflächen	43
3.1.3. Bestimmung des Oberflächen Diffusionskoeffizienten	46
3.1.4. Hohe Beschichtungsrate	
3.1.5. In-Plane Relaxation der Gitterkonstante	48
3.2. Elektrische Eigenschaften der c-Achsen orientierten $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten	51
3.2.1. Sauerstoffdefizitäres $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf (100) SrTiO_3	51
3.2.2. Oberflächenwiderstand von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf (100) MgO	53
3.3. STM-Abbildung der YBCO-Oberfläche auf (305) SrTiO_3 -Substraten	56

3.4.	Laserablation homoepitaktischer SrTiO_3 -Schichten	58
3.4.1.	Laserpuls modulierte RHEED-Oszillationen	58
3.4.2.	Charakterisierung durch Channeling	60
3.5.	Laserablation von $(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{ZrO}_2$ auf (100)Si-Substraten mit natürlicher SiO_2 -Schicht	62
3.5.1.	RHEED-Untersuchung während des Wachstums	62
3.5.2.	Charakterisierung durch Channeling	64
4.	Diskussion der Ergebnisse	67
4.1.	Laserpuls modulierte RHEED-Oszillationen während des Wachstums von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und SrTiO_3	67
4.2.	Elektrische Eigenschaften der c-achsen orientierten Schichten	76
4.3.	Wachstum von $(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{ZrO}_2$ auf (100)Si mit natürlicher SiO_2 -Schicht	79
5.	Zusammenfassung	81
6.	Literaturverzeichnis	83

1. Einleitung

Die Entdeckung von J. G. Bednorz und K. A. Müller, daß LaBaCuO schon bei einer Temperatur von 35 K supraleitend wird[1], führte zur Herstellung von Verbindungen mit noch höheren Sprungtemperaturen. Die wichtigsten Verbindungen auf CuO -Basis sind $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [2] ($T_c=93\text{K}$), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [3] (105K), TlBaCaCuO [4] (125K) geworden. In diesem Jahr sind die zu den $\text{Tl}_{12(n-1)n}\text{-HTS}$ homologen Hg-Verbindung, der Zusammensetzung $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{-Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, entdeckt worden, von denen die Hg-1223 Verbindung eine Sprungtemperatur von 135K besitzt[5] und bei einem Druck von 150kbar sogar bis auf 153K ansteigt[6]. Die oben angegebenen Übergangstemperaturen liegen durchweg über dem Siedepunkt des flüssigen Stickstoffes von 77K und sind deshalb von besonderem technologischen Interesse.

YBCO ist die bisher am intensivsten untersuchte Keramik dieser Gruppe. Schon bald nach seiner Entdeckung wurden Aufdampftechniken entwickelt, mit denen dünne supraleitende Schichten hergestellt werden können, die in der Mikroelektronik und Mikrowellentechnik eingesetzt werden können. Der Vorteil der durch die Anwendung dieser dünnen Schichten entsteht, liegt darin, sie planar, mit gut beherrschten Methoden aus der Halbleitertechnologie, strukturieren zu können und in ihrer Fähigkeit sehr hohe Stromdichten (YBCO bei 77K $j_c > 10^6 \text{A/cm}^2$) widerstandslos zu tragen. Außerdem können SQUID's (Superconducting Quantum Interference Device) durch in die Schichten gezielt eingebaute Korngrenzen, die als 'weak-links' oder sogar Josephson-Kontakte wirken, hochempfindliche Magnetfeldsensoren hergestellt werden[7],[8]. Die wohl wichtigsten Aufdampftechniken sind Laserablation[9],[10],[11],[12], Sputtern[13],[14],[15], MOCVD, reaktives Aufdampfen[16],[17] und MBE (Molekularstrahl-Epitaxie) geworden. Diese Verfahren sind so weit entwickelt, daß mit ihrer Hilfe in-situ supraleitfähige, epitaktische $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, hoher elektrischer und kristalliner Qualität, gewachsen werden können.

Die in dieser Arbeit verwendete Beschichtungstechnik 'Laserablation' erfuhr durch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung eine Renaissance. Bei diesem Verfahren wird ein gepulster ultravioletter Laserstrahl (Pulslänge etwa 30ns, Energie 2J/cm^2 und daraus resultierenden $10^7\text{-}10^8\text{W/cm}^2$) eines Excimerlasers auf einen Sinterkörper aus $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ oder eines anderen Materiales fokussiert. Das kurzwellige Laserlicht dringt etwa 50nm[18] in die Targetoberfläche ein und die Energie wird dort aufgrund der extrem hohen Feldstärke, die einen elektrischen Durchbruch verursacht, zu einem großen Teil, fast unabhängig vom Targetmaterial, absorbiert. Das Targetmaterial wird dabei im nicht-thermischen Gleichgewicht stöchiometrisch abgetragen, man verwendet daher

die Bezeichnung 'Ablation'. Im Gegensatz dazu haben lange Laserpulse im IR-Bereich eine nur thermische Aufheizung der Targetoberfläche zur Folge, die verschiedenen Dampfdrucke der Targetkomponenten kommen dann zum Tragen und es erfolgt eine unerwünschte nichtstöchiometrische Verdampfung des Targets. Im Falle der kurzen UV-Laserpulse transportiert das ablatierte Targetmaterial die eingebrachte Lichtenergie zum größten Teil wieder ab und das Target bleibt kalt. Auf einem einkristallinen Substrat, das sich in einem Abstand von 5 bis 10cm befindet, kann dann das ablatierte Targetmaterial unter geeignet gewählten Bedingungen epitaktisch aufwachsen.

Die Laserablation unterscheidet sich wesentlich durch den gepulsten Materialabtrag von den anderen, oben genannten kontinuierlich ablaufenden Aufdampftechniken. Durch den gepulsten und explosionsartigen Materialabtrag während der Laserablation werden innerhalb weniger μs etwa 0.1 nm Material auf der Substratoberfläche abgeschieden, dabei entstehen extrem hohe momentane Aufdampfraten von ungefähr 10^4 nms^{-1} , die mit keinem anderen technologisch interessanten Verfahren erreichbar sind. Diese Besonderheit der Laserablation gegenüber den anderen, oben genannten kontinuierlich ablaufenden Aufdampfverfahren, wird in dieser Arbeit dazu benutzt, um mit Hilfe von RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) in-situ und zeitaufgelöst, die Kinetik des Wachstumsprozesses von YBCO-, SrTiO_3 - und Yttrium stabilisierten Zirkonoxid (YSZ-) Schichten auf den Substraten SrTiO_3 , MgO und Si näher zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind von großer Bedeutung für die Optimierung der Schichtqualität im Hinblick auf die Verfahrenstechnik und Anwendung und das grundlegende Verständnis über das Schichtwachstum. Darüber hinaus wurden die supraleitenden, topografischen und kristallinen Eigenschaften der Schichten mit verschiedenen Methoden charakterisiert.

Auf die Substrate (100) SrTiO_3 , (100)MgO und (100) LaAlO_3 kann $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ohne Zwischenschicht (Pufferschicht) aufgewachsen werden. Auf einigen besonders kostengünstigen und technologisch wichtigen Substraten ist zur Vermeidung von Interdiffusion, chemischen Reaktionen, Anpassung der thermischen Ausdehnung und Verbesserung der Oberflächenqualität eine Pufferschicht notwendig. Die wichtigsten Substrate dieser Gruppe sind (100)Si, r-Schnitt Saphir und (100)GaAs. Davon sind die Substrate Saphir, MgO und LaAlO_3 als Substrate für passive Mikrowellenbauelemente mit HTS-Schichten von großer Bedeutung, da sie niedrige und temperaturunabhängige Dielektrizitätskonstanten und kleine Verlustwinkel $\tan\delta$ besitzen. An Schichten auf dem Substrat (100)MgO wurden im Rahmen dieser Arbeit Oberflächenwiderstände in Wuppertal gemessen.

2. Schichtherstellung und Meßmethoden

2.1. Laserablation

Laserablation hat sich zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitern besonders bewährt[19]. Abbildung 2.1.-1 zeigt eine schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur. Bei diesem Verfahren wird ein gepulster hochenergetischer Excimer Laserstrahl (Wellenlänge 248 nm, Pulslänge etwa 30 ns) auf ein Target fokussiert (Energiedichte etwa $2\text{J}/\text{cm}^2$). Mit Hilfe einer Zylinderlinse wird der rechteckförmige Laserstrahl (Abmessung des Querschnittes etwa $2.5 \times 1 \text{ cm}$) zu einer Linie, mit einer Länge von 2cm, scharf auf die Targetoberfläche fokussiert. In dieser Arbeit werden Targets eingesetzt die als Zylinder ausgebildet sind. Um einen gleichmäßigen Abtrag der Targetoberfläche zu gewährleisten, wird es während des Ablationsvorganges um seine Achse gedreht. Der Linienfokus liegt parallel zur Zylinderachse. Auf der Achse befinden sich mehrere Targetzylinder aus verschiedenen Materialien, so daß in-situ das Target gewechselt werden kann. Als Targetmaterial wird ein Sinterkörper aus $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ein zylindrischer Einkristall aus SrTiO_3 und ein Sinterkörper aus Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 (YSZ) verwendet.

Der Ablationsvorgang kann folgendermaßen erklärt werden: Die kurzen (30ns) UV-Laserpulse deponieren fast ihre gesamte Energie, nahezu unabhängig vom Targetmaterial, in einem Volumen in der Oberfläche des Targets, das durch die bestrahlte Targetoberfläche und der Eindringtiefe der Laserlichtes, etwa 50nm im Fall von YBCO, gebildet wird. Durch die hohe Feldstärke findet ein dielektrischer Durchbruch statt, der letztlich zu einem stöchiometrischen Abtrag des Targetmaterials führt. Dieser Vorgang läuft so schnell ab, daß die deponierte Energie nicht durch Wärmeleitung wegtransportiert werden kann -der Targetzylinder bleibt daher kalt-. Der Teilchenstrom ist bei Anwesenheit eines Prozeßgases, in dieser Arbeit wird immer molekularer Sauerstoff verwendet, stark vorwärts gerichtet[20] und steht senkrecht auf der Targetoberfläche. Diese Tatsache wird, speziell auch im Rahmen dieser Arbeit, durch die Anwendung eines zylinderförmigen Targets dazu benutzt, eine Aufweitung des Teilchenstromes senkrecht zum Linienfokus zu erreichen. Der Linienfokus und die Aufweitung durch die gekrümmte Targetzylinderoberfläche macht dann die homogene Beschichtung von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Substratoberflächen möglich. Nachdem das Material ablatiert wurde findet auch noch eine Wechselwirkung mit dem Laserstrahl statt. Dabei finden viele Prozesse statt, die die Wechselwirkung des Laserlichtfeldes mit der Targetoberfläche beeinflussen. Die elektronische Anregung der ablatierten Atome und Moleküle erzeugt ein Plasma, das auf seinem Weg vom Target zum Substrat u.a. kurzzeitig Licht im sichtbaren Spektralbereich emittiert. Diese Leuchterscheinung wird 'Plume' genannt.

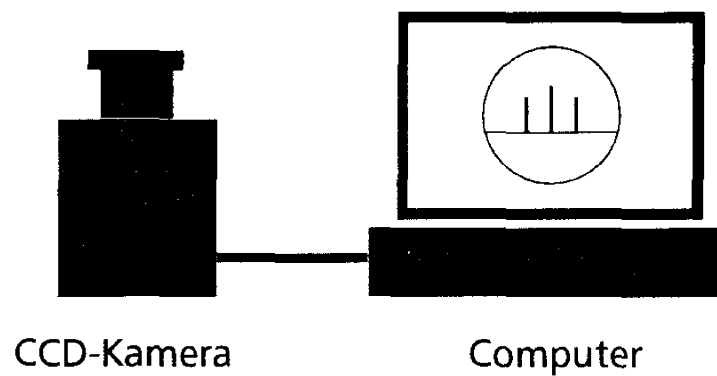
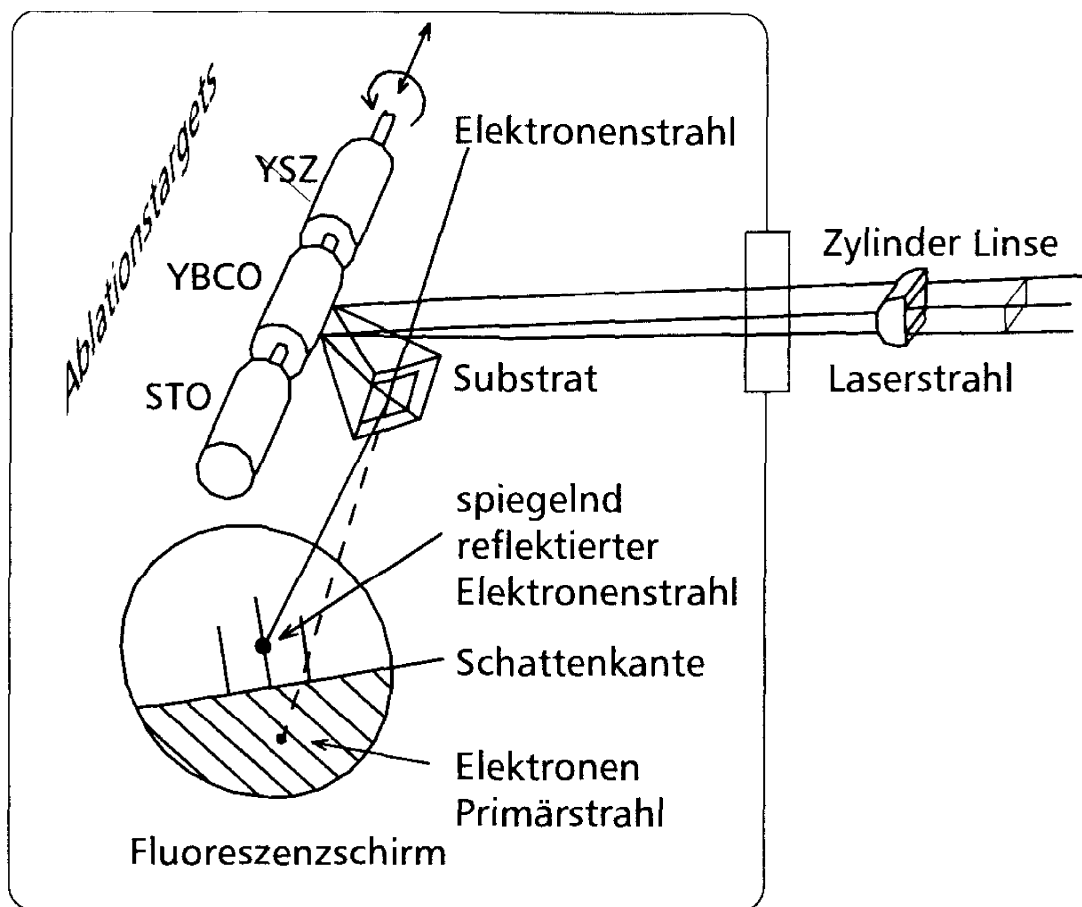


Abbildung 2.1.-I Schematische Darstellung der Ablationsapparatur.

Das Substrat ist senkrecht zum Plume angeordnet. Es liegt lose auf einem leicht nach hinten geneigten, resistiv geheizten, Si:SiC Streifen auf. Die Si Dotierung macht das ansonsten halbleitende SiC schon bei Zimmertemperatur genügend gut elektrisch leitfähig. Die Übertragung der Heizleistung auf das Substratplättchen erfolgt durch Strahlung. Es ist daher nötig, die Heizertemperatur über der des Substrates einzustellen. Diese $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ großen Substrate sind auf ihrer Oberfläche einseitig poliert. Die noch vielleicht vorhandene Fehlorientierung beträgt maximal $\pm 0.5^\circ$. Die noch unbedeckten heißen Bereiche des Heizers werden während jeder Beschichtung mit $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^2$ großen SrTiO_3 -Substratplättchen belegt, um ein Bedampfen dieser Bereiche zu verhindern. Von den heißen SiC-Heizerbereichen würde ansonsten wieder Material, vor allem Cu abdampfen und sich auf der immer etwas kälteren Substratoberfläche niederschlagen. Die Stöchiometrie der YBCO-Schicht kann sich dadurch unkontrolliert verändern. Die Temperatureichung erfolgte in einer separat durchgeführten Meßreihe, jeweils mit einem Substrat derselben Substratsorte. In das Eichsubstrat wurde ein Sackloch gebohrt und ein Chromel/Alumel-Thermoelement eingeklebt, anschließend wird die Abhängigkeit der Substrattemperatur vom Heizerstrom bestimmt. Aus den so erhaltenen Eichkurven kann dann zu jeder gewünschten Substrattemperatur der Heizerstrom abgelesen werden. Aufgrund der geringen Wärmekapazität des Si:SiC-Heizers einschließlich des Substrates, kann in 6 min eine konstante Substrattemperatur angefahren werden.

Während der Ablation strömt molekularer Sauerstoff durch ein Röhrchen in die Ablationskammer das 2 cm vor der Substratoberfläche endet und mit einem Diffusor versehen ist. Der Sauerstoffdruck in der Kammer wird bestimmt aus dem jeweils eingestellten O_2 -Massefluß und der Pumpleistung. Im Druckbereich oberhalb von 0.1 mbar wird dabei nur mit einer Drehschieberpumpe gepumpt. Der Druckbereich darunter wird mit einer Turbomolekularpumpe erschlossen. Um eine reproduzierbare Schichtherstellung zu ermöglichen, ist die Anlage vollständig automatisiert. Bei YBCO ist ein Hintergrunddruck von 10^{-2} bis 1 mbar molekularen Sauerstoffes bei Substrattemperaturen zwischen 680 und 750°C nötig, damit in-situ supraleitfähige dünne Schichten hergestellt werden können. Die Prozeßparameter werden durch das Sauerstoff-Temperatur Phasendiagramm (Abbildung 2.1.-2) von YBCO festgelegt.

Ist bei einer vorgegebenen Substrattemperatur der Sauerstoffdruck zu niedrig, dann erfolgt Zersetzung der tetragonalen YBCO-Struktur. Andererseits wird bei einer zu niedrigen Substrattemperatur das c-Achsen Wachstum zugunsten a-Achsen orientierter Körner verringert[21]. Optimales c-Achsen Schichtwachstum findet daher kurz oberhalb der Zersetzungslinie, im tetragonalen Existenzbereich, bei Temperaturen zwischen 650°C und 800°C statt. Nachdem die ge-

wünschte Schichtdicke erreicht ist, wird Sauerstoff in die Kammer bis zu Drucken zwischen 20 mbar und 1000 mbar eingelassen und die Substrattemperatur erniedrigt. Dieser Prozessverlauf ist in Abbildung 2.1.-2 angedeutet.

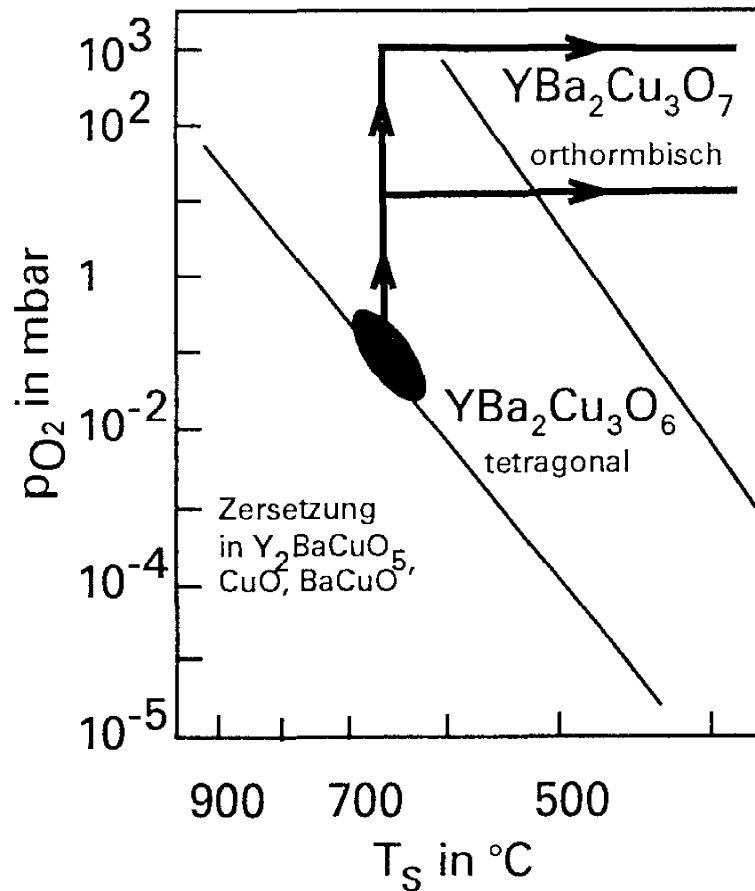


Abbildung 2.1.-2 YBCO Temperatur-Sauerstoffdruck Phasendiagramm

Die Ablation von $SrTiO_3$ auf (100) $SrTiO_3$ -Substrate erfolgt bei Sauerstoffhintergrunddrucken zwischen 10^{-6} und 10^{-4} mbar und Substrattemperaturen zwischen 650 und 700°C. Als Target wird ein einkristalliner $SrTiO_3$ -Zylinder verwendet. Alle weiteren Parameter entsprechen denen, die auch bei der YBCO Beschichtung angewendet werden.

Die Ablation von kubischem YSZ, das aus ZrO_2 besteht und durch einen Zusatz von 8% Y_2O_3 in die kubische Kristallform stabilisiert wird, erfolgt bei Sauerstoffdrucken von 3×10^{-4} mbar und einer Si-Substrattemperatur von 800°C. Der hier verwendete Targetzylinder besteht aus polykristallinem Material.

2.2. Charakterisierungsmethoden der Schichten

2.2.1. In-situ Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) und RHEED-Oszillationen

Das Wachstum dünner Schichten erfolgt an der Oberfläche von Substraten. Auf der Oberfläche ankommende Atome ordnen sich entsprechend ihrer Unterlage an und erzeugen dabei eine sich senkrecht zur Oberfläche weiterbewegende Oberflächenfront. Bei der Adsorption eines Atoms auf der Festkörperoberfläche wird die Adsorptionsenergie und die kinetische Energie frei, anschließend migriert das Atom entsprechend der Substrattemperatur solange auf der Substratoberfläche, bis es ein Potentialminimum erreicht. Die neu entstandene Oberfläche ist dann wiederum Unterlage für die darauf folgenden Lagen. Das Wachstum des deponierten Materials kann dabei in Form von mehreren Einheitszellen hohen Inseln (Volmer-Weber), Lage-für-Lage (Frank-van der Merwe) oder zuerst Lage-für-Lage und dann im Folgenden in Form von Inseln (Stranski-Krastanov) erfolgen. Das Wachstum kann mit Elektronen, die wegen ihrer hohen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit Materie besonders oberflächenempfindlich sind, untersucht werden.

In der hier verwendeten Laserablations-Kammer wird daher RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) angewendet, um die strukturelle Entwicklung der Oberflächenschicht zu beobachten. Bei RHEED wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie zwischen 10 und 35keV streifend (1° - 3°) auf die Substratoberfläche gerichtet. Dieser flache Einfallswinkel zwingt sie trotz ihrer hohen kinetischen Energie, nur mit den Oberflächenatomen zu wechselwirken. In Abbildung 2.1.-1 ist auch der Elektronenprimärstrahl, der Fluoreszenzschirm und das CCD-System eingezeichnet. Der Raum vor der Substratoberfläche bleibt bei der Anwendung von RHEED frei und er kann daher die Ablationstargets aufnehmen. Außerdem ist durch diese Geometrie die Elektronenkanone und der Fluoreszenzschirm aus dem Bereich der Kammer entfernt, in dem die Bedampfung und das Schichtwachstum stattfinden. Dieser Umstand hat u. a. auch dazu geführt, daß der Einsatz von RHEED, besonders bei der Molekularstrahlepitaxie, so weite Verbreitung gefunden hat.

Da während des Schichtwachstums von YBCO ein hoher O_2 -Basisdruck von bis zu 0.2mbar in der Ablationskammer ist, wird eine differentiell gepumpte Elektronenkanone verwendet. Das Wolfram-Filament und die Beschleunigungsstrecke sind dabei mit der Beschichtungskammer nur über eine Öffnung von 1mm Durchmesser verbunden und werden mit Hilfe einer Turbo Molekularpumpe separat gepumpt. Dadurch wird eine hohe Standzeit des Filamentes erreicht

und Überschlge der Hochspannung im Beschleunigungsbereich vermieden.

Das Substrat kann zusammen mit dem Heizer senkrecht zur Substratoberfläche gedreht und gekippt werden und somit der Einfallswinkel des Elektronenstrahles variiert werden, um die gewünschte Orientierung der Substratoberfläche relativ zum Elektronenstrahl einzustellen.

Einige wesentliche Strukturen des Beugungsmusters können im Rahmen der kinematischen Theorie erklärt werden. Die Bedingung für konstruktive Interferenz elastisch gestreuter Elektronen, wird wie bei der Röntgenbeugung, durch die Laue Bedingung

$$\mathbf{G} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$$

beschrieben. In dieser Formel entspricht \mathbf{G} einem reziproken Gittervektor, \mathbf{k} und \mathbf{k}' sind die Wellenvektoren des einfallenden und ausfallenden Elektronenstrahles. Im Dreidimensionalen liefert diese Bedingung die gut bekannten Laue Röntgenbeugungsmuster, bestehend aus einer Serie von Reflexen, die zu den verschiedenen Kristallebenen des Kristalles gehören. Die Ewald-Konstruktion dient dabei als anschauliche Methode zur Erklärung des Beugungsmusters. Die Wellenlänge der einlaufenden Elektronen beträgt

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0e} \sqrt{U + \frac{eU^2}{2c^2m_0}}},$$

worin m_0 die Elektronenruhemasse, h das Plancksche Wirkungsquantum, e die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeit und U die Beschleunigungsspannung ist. Der Term $eU^2(2c^2m_0)^{-1}$ ist die relativistische Korrektur, die bei Anwendung hoher Beschleunigungsspannungen immer wichtiger wird. Nach Einsetzen aller Konstanten ergibt sich

$$\lambda = \frac{1,2}{\sqrt{U + (10^{-3}U^2)}},$$

in der die Längeneinheit von λ in nm und die Beschleunigungsspannung U in V einzusetzen ist. Daraus ergibt sich eine Wellenlänge von 0.0084nm für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 20 keV und von 0.0068nm für 30keV.

Wegen der kurzen Wellenlänge der Elektronen, hat die Ewaldkugel einen im Vergleich zur typischen Länge eines reziproken Gittervektors großen Radius k ,

er ergibt sich aus

$$k = \frac{2\pi p}{h} = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Der Radius der Ewaldkugel beträgt bei 20 kV 748 nm^{-1} .

In Abbildung 2.2.1.-1 ist die Ewaldkonstruktion für die RHEED-Beugungsanordnung dargestellt. Aufgrund des verhältnismäßig großen Streuquerschnittes von Elektronen im Vergleich zu Röntgenstrahlung von ($10^8:1$) und des geringen Einfallwinkels, dringt der Elektronenstrahl im Vergleich zu Röntgenstrahlung, nur wenige Atomlagen in die Festkörperoberfläche ein. Wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen in die Festkörperoberfläche findet Beugung im Wesentlichen an einem 2-dimensionalen Gitter statt. Die reziproken Gitterpunkte eines 3-dimensionalen Raumgitters entarten dabei zu reziproken Gittergeraden, die senkrecht auf der Festkörperoberfläche im Ortsraum stehen und einen Abstand $2\pi/a$ zueinander haben. Die Schnittpunkte der reziproken Gittergeraden mit der Ewald-Kugel ergeben die Beugungsreflexe.

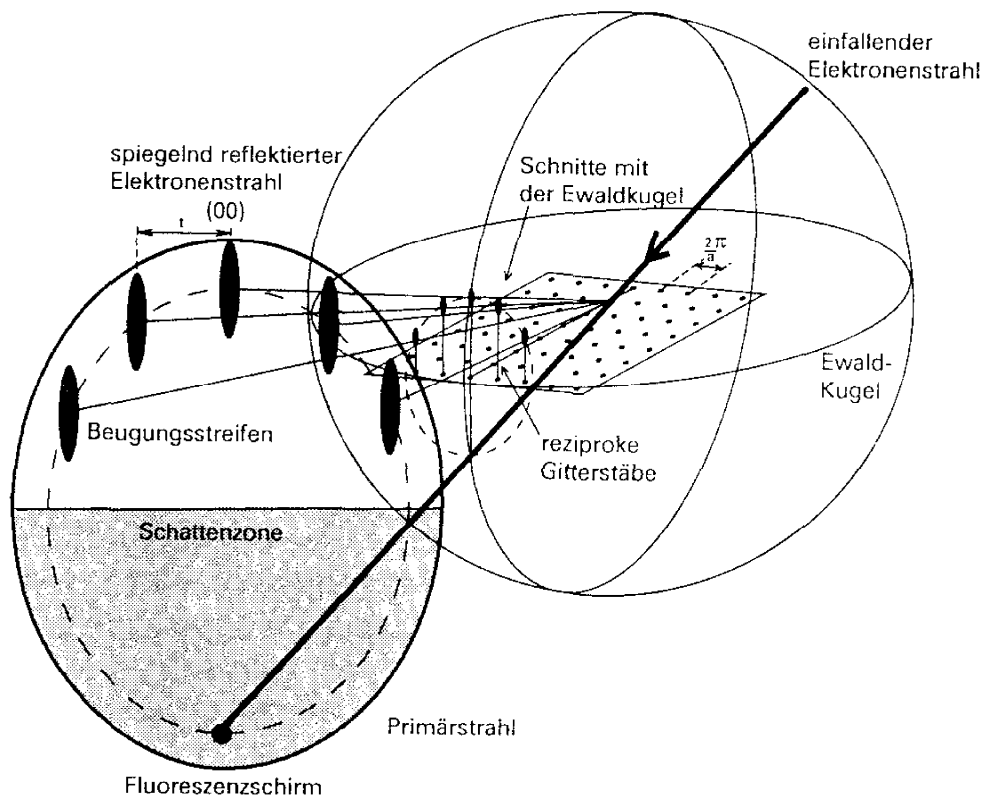


Abbildung 2.2.1.-1 Ewald-Konstruktion für die RHEED-Beugungsanordnung.

Aufgrund realer, nicht ganz perfekter Oberflächen und thermischer Schwingungen, sind die reziproken Gittergeraden zu Gitterstäben aufgeweitet. Die Schnittpunkte mit der Ewaldkugel sind nun nicht mehr punktförmig, sondern etwas ausgedehntere, stabförmige Bereiche die senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Dieses Streifenmuster ist typisch für RHEED.

Bei bekanntem Abstand des Fluoreszenzschirms vom Substrat, der Kameralänge L , kann aus dem Abstand der Beugungsstreifen t die Gitterkonstante a parallel zur Festkörperoberfläche aus

$$a = \frac{\lambda L}{t}$$

berechnet werden.

Bisher wurde die Mehrfachstreuung nicht beachtet, sie ist wegen der großen Wechselwirkung der Elektronen mit Materie von Bedeutung und wird in der dynamischen Streutheorie behandelt. Eine sehr wichtige Erscheinung der Mehrfachstreuung sind die sogenannten Kikuchi-Linien und Kikuchi-Bänder[22]. Sie sind auf dem Beugungsbild als helle und dunkle, leicht parabolisch gekrümmte, Linien sichtbar. Ihre Position hängt empfindlich von der Kristallorientierung ab und werden daher zur genauen Ausrichtung des Kristalles benutzt.

Eine raue Oberflächentopografie führt schließlich zu Beugung an 3-dimensionalen Kristalliten und wieder zu einem Punktemuster auf dem Fluoreszenzschirm. Die Beugungspunkte liegen dann nicht mehr auf konzentrischen Kreisen, sondern sind entsprechend der Symmetrie des beugenden Kristallites angeordnet.

Die Kohärenzlänge liefert schließlich ein Maß für die Empfindlichkeit der Beugungserscheinung auf langreichweitige Kristallordnung. Sie gibt den maximalen Abstand zwischen den Oberflächenbereichen an, bei dem noch Interferenz stattfindet. Die Unschärfe des k -Vektors hat 2 Anteile: ein Anteil wird durch die Elektronenstrahlkonvergenz gebildet, der sogenannten räumlichen Kohärenz und der andere durch die Energieunschärfe, der zeitlichen Kohärenz[23]. Parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Elektronenstrahlrichtung beträgt die k -Unschärfe aufgrund endlicher Strahlkonvergenz 2α (es gilt näherungsweise 'cross-over Durchmesser'/ $2L = \tan\alpha$, wobei der Durchmesser des 'cross-over' in der Elektronenkanone der Durchmesser der Elektronenquelle ist und der Elektronenstrahl ideal punktförmig fokussiert ist, L ist die Kameralänge)

$$\delta k_{\alpha} = 2k \sin \alpha$$

und parallel zum Elektronenstrahl

$$\delta k_{\alpha} = 2k \sin \Theta \sin \alpha,$$

worin Θ der Einfallswinkel des Elektronenstrahles zur Substratoberfläche ist.

Aus $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ wird die zeitliche k-Unschärfe δk_E berechnet,

$$\delta k_E = \frac{k \sin \Theta \sin \alpha \delta E}{E}.$$

Da die beiden Beziehungen voneinander unabhängig sind, dürfen ihre Quadrate addiert werden und man erhält

$$\delta k = 2k \sin \Theta \sin \alpha \sqrt{1 + \left(\frac{\delta E}{2E}\right)^2}.$$

Die Energieunschärfe des Elektronenstrahles beträgt aufgrund der hohen Temperatur des Filamentes etwa 0.3 eV. Bei Beschleunigungsspannungen von einigen 10kV ist daher die zeitliche Kohärenz zu vernachlässigen. Bei einem geschätztem 'Cross-over'-Durchmesser in der Elektronenkanone von etwa 10 μm und einem Elektronenkanonen-Substrat Abstand von 0.6m läßt sich die Strahlkonvergenz α auf $5 \cdot 10^{-4}$ deg bestimmen. Mit der Unschärferelation

$$\delta x = \frac{2\pi}{\delta k} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta \sin \alpha}$$

kann nun die Kohärenzlänge δx berechnet werden. Sie beträgt etwa 400nm senkrecht und sogar 8000 nm parallel zum Elektronenstrahl. Durch den umgebenden Sauerstoff kommt es zu Streuung der Elektronen an den Sauerstoffmolekülen, was die Kohärenzlänge höchstwahrscheinlich herabsetzt. Die oben durchgeführten Berechnungen gelten daher nur für den Idealfall, bei dem keine Streuung auf dem Weg von der Elektronenkanone zum Substrat auftritt.

Mit RHEED können auch fehlorientierte Oberflächen und Schichten untersucht werden. Eine fehlorientierte Oberfläche besteht im thermischen Gleichgewicht aus Stufen, deren Ausrichtung von der Fehlorientierung relativ zu den Ein-

kristallrichtungen abhängt. In dieser Arbeit wird das Wachstum auf SrTiO_3 Substraten untersucht, deren (100) Oberfläche $\Theta_c = 0^\circ, 1.4^\circ, 2^\circ$ und 3° in Richtung der (110)-Fläche abgeschliffen wurde. Im thermischen Gleichgewicht sollte die resultierende Oberfläche aus parallelen, in [100]-Richtung orientierten, Stufen mit einer Terrassenbreite b

$$b = \frac{a}{\tan \Theta_c}$$

bestehen. In der kinematischen Näherung entsteht das Beugungsbild aus dem Produkt der Beugung am Kristallgitter und der regelmäßig angeordneten Stufenstruktur[24]. Ist die Projektion des einfallenden Elektronenstrahles parallel zu den Stufen ausgerichtet, dann spalten die Beugungstreifen in schräg liegende Beugungstreifen aus. Sie bilden mit der Senkrechten einen Winkel Θ_c . Ist der Elektronenstrahl die Stufenstruktur hinab ausgerichtet, dann spalten die Beugungstreifen in übereinanderliegende Reflexe auf.

Aufgrund des streifenden Einfalles der Elektronen hängt die Intensität auch empfindlich von der Oberflächentopografie ab. Alle Modelle, die RHEED-Oszillationen beschreiben, gehen von einer sich ändernden Oberflächentopografie durch das Lage-für-Lage Wachstum aus. Meistens wird die Intensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles, Reflex 0-ter Ordnung, während des Aufwachsvorganges gemessen (Abbildung 2.2.1.-2). Seine Intensität variiert periodisch mit wachsender Schichtdicke.

Es gibt im wesentlichen 2 Modelle[25] mit denen RHEED-Oszillationen erklärt werden. Das erste Modell i) wird von der Philips-Gruppe[26],[27] und das Zweite ii) von einer Gruppe an der Universität von Minnesota[28],[29] vertreten.

- i) Der spiegelnd reflektierte Elektronenstrahl enthält Elektronen die aus inkohärenten, inelastischen Streuprozessen, Mehrfach-Streuprozessen und Oberflächenresonanzen stammen. Das Verhältnis der Anteile ist abhängig von der Einfallsrichtung und Elektronenenergie. Der inkohärent gestreute Anteil entsteht durch diffuse Streuung an Inselrändern oder ungeordnetem Material auf der Substratoberfläche aufgrund der kurzen de Broglie Wellenlänge. Ein Teil davon kann dann durch Kikuchi-Prozesse wieder eingefangen werden. Dies wird durch Beobachtungen einer Zunahme der Intensität der Kikuchi-Linien und gleichzeitiger Abnahme der Intensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles, bei Bedeckung der Substratoberfläche mit einer halben Monolage, bestätigt. Bei bestimmten Einfallsrichtungen, wenn zum Beispiel Kikuchi-Linien die

Position des spiegelnd reflektierten Strahles schneiden, kann jedoch der kohärente wichtiger als der inkohärente Anteil werden, als Folge davon fallen dann Minima der Oszillationen nicht mehr mit einer halben Monolage zusammen, sondern es besteht dann eine Phasenverschiebung zwischen ihnen.

- ii) In diesem Modell wird die Intensitätsoszillation des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles durch Interferenz der Elektronenwelle, die von den verschiedenen hohen Terrassen reflektiert werden und deren Höhenunterschied immer einem ganzzahligen Vielfachen einer Monolage entspricht, erklärt. Der Anteil der destruktiven Interferenz ändert sich mit der Bedeckung der Oberfläche und ist maximal bei halber Bedeckung. Es werden nur Elektronenstrahlen außerhalb des Kristalles betrachtet und daher Mehrfachstreuung und resonante Prozesse vernachlässigt. Darüber hinaus wird die diffuse Streuung der Elektronen an Inselrändern nicht betrachtet. Dieses Modell ist in der Lage einige Oszillationserscheinungen unter ganz bestimmten Einfallswinkel zu erklären.

In dieser Arbeit wird das Modell i) zur Erklärung der Oszillationen verwendet, da RHEED-Oszillationen unter verschiedenen Einfallswinkeln und Energien des Elektronenstrahles beobachtet werden konnten. Es spielen daher kohärente Vorgänge, gegenüber der diffusen Streuung der Elektronen an den hohen (1.17nm) c-Achsen orientierten YBCO-Inseln, eine nur untergeordnete Rolle. Die neben der Oszillation zusätzliche Modulation der spiegelnd reflektierten Elektronenstrahlintensität durch gepulst abgeschiedenes ungeordnetes Material, läßt sich sogar nur durch die diffuse Streuung erklären.

Bevor die RHEED-Oszillationen rein phänomenologisch erklärt werden, sollen noch ein paar Begriffe, im Bezug auf die Oberflächentopografie, erläutert werden. Die Stufendichte ist definiert als die Gesamtlänge der Stufen pro Einheitsfläche. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Inselränder, wenn keine Verwechslung möglich ist, auch als Stufen bezeichnet, wobei natürlich kein prinzipieller Unterschied zwischen Inselrändern und Stufen besteht. Es sei aber schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß auf leicht fehlorientierten Substratoberflächen ebenfalls Stufen vorhanden sind und sich in heteroepitaktischen Systemen höchstens nur durch die Stufenhöhe und ihren Verlauf von den Inselrändern unterscheiden. In diesem Zusammenhang soll noch ein weiterer Begriff erklärt werden. Es handelt sich dabei um den Begriff des sogenannten Stufenwachstums. Beim Stufenwachstum wandert eine Stufe über die Substratoberfläche indem sich das auf der Oberfläche abgeschiedene Material nur an dieser aus demselben Material bestehenden und genau eine Monolage hohen

Stufe anlagert und kristallisiert. Da sich in diesem Fall keine zusätzlichen Stufen bilden, bleibt daher die Stufenlänge pro Einheitsfläche -die Stufendichte- konstant.

Im Folgenden soll die Entstehung der RHEED-Oszillationen noch einmal veranschaulicht werden: Beim Lage-für-Lage Wachstum nukleieren die Oberflächenatome an Nukleationszentren zu Inseln die genau eine Einheitszelle hoch sind, da nur chemisch vollständig abgesättigte und elektrisch neutrale Einheiten stabil sind. Die Ränder der dabei entstehenden Inseln erhöhen die Stufendichte auf der Substratoberfläche und die Intensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles verringert sich (siehe dazu Abb.2.2.1.-2) aufgrund der diffusen Streuung der kurzwelligen Elektronen an den Stufen. Wie schon erwähnt, spielen Beugungserscheinungen, aufgrund der hohen Wechselwirkung von Elektronen mit Materie, ebenfalls eine Rolle.

RHEED wird während der MBE von GaAs, der Herstellung von Heterostrukturen und Supergittern schon lange als Standardmethode zur in-situ Charakterisierung der Schichtqualität und Ratenmessung eingesetzt. Der Zusammenhang von RHEED-Oszillationen und Lage-für-Lage Wachstum ist daher bei GaAs recht sorgfältig untersucht. Mit Hilfe von STM (Raster Tunnel Mikroskopie) konnte vor kurzer Zeit eine eindeutige Korrelation zwischen dem Lage-für-Lage Wachstum und RHEED-Oszillationen hergestellt werden[30]. Dazu wurde das Schichtwachstum entweder im Oszillationsminimum oder im Oszillationsmaximum gestoppt und schnell abgekühlt. Unmittelbar danach wurde die Substratoberfläche mit STM abgebildet. Die im Minimum gestoppten Schichten zeigen auf ihrer Oberfläche kleine Inseln und Vertiefungen die sich genau um eine Monolage in ihrer Höhe unterscheiden. Die im Maximum gestoppten zeigen im Gegensatz dazu jedoch große Inseln und die Vertiefungen sind vollständig verschwunden. Es wird eine periodisch variierende Stufendichte mit wachsender Schichtdicke beobachtet bis schließlich ein Gleichgewichtszustand in der Stufendichte erreicht wird.

Bei halber Bedeckung der Oberfläche ist die Intensität in ihrem Minimum angelangt. Nun beginnen, während des Lage-für-Lage Wachstums, sich die noch freien Bereiche zwischen den Inseln bei weiterer Deposition aufzufüllen, dabei werden bestehende Inseln immer größer und wachsen dann mit benachbarten Inseln zusammen. Die Oberfläche wird dabei immer glatter und die Intensität steigt wieder an. Sie hat ihr Maximum erreicht, wenn eine Monolage abgeschlossen ist. Dieser Prozeß wiederholt sich und die Intensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles oszilliert, während die Schicht Monolage für Monolage aufwächst.

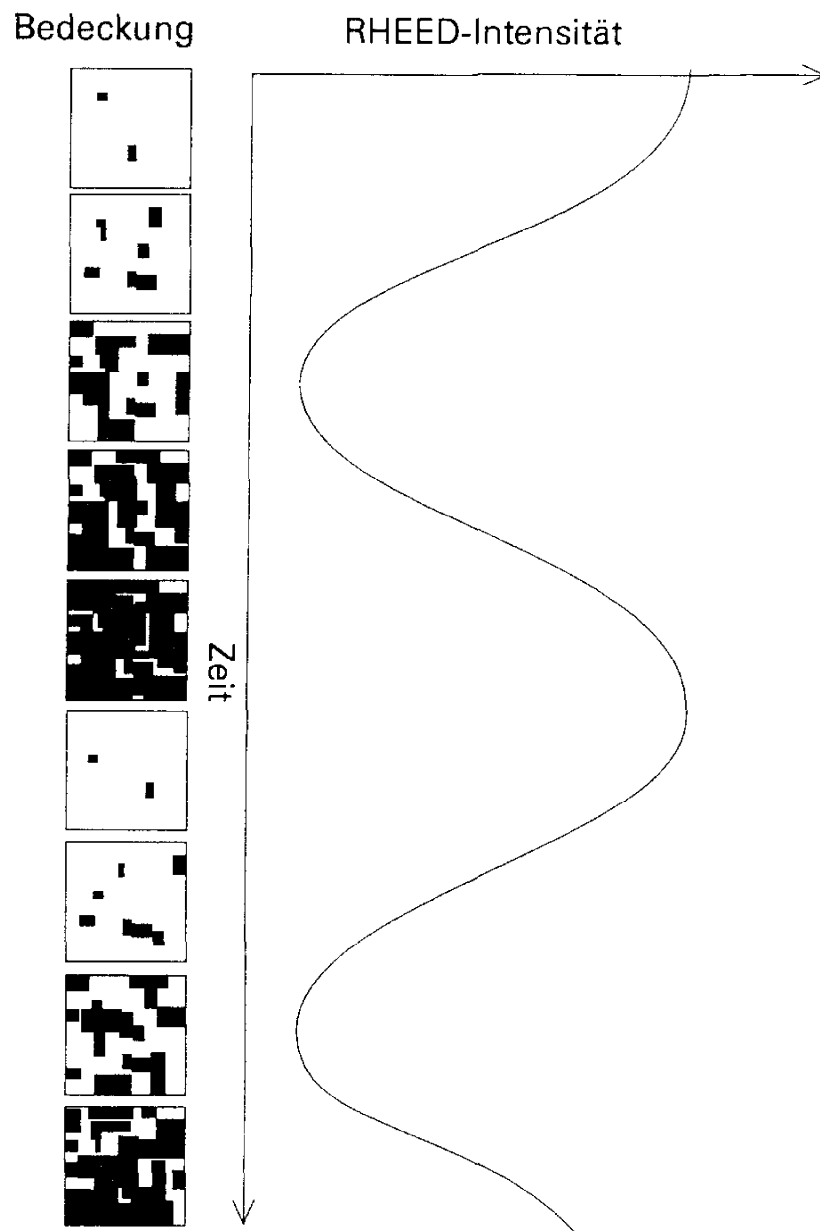


Abbildung 2.2.1.-2 Anschauliche Darstellung zur Erklärung der Intensitätssoszillationen während des Lage-für-Lage Wachstums. Die weißen Flächen stellen jeweils eine vollständige Monolage dar. Die schwarzen Flächen sind die sich lateral ausbreitenden und neu entstehenden Inseln mit der Höhe einer Monolage.

Wie in i) schon erläutert, tritt neben der diffusen Streuung an den Inselkanten und ungeordnetem Material auf der Substratoberfläche, wegen der enorm großen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit von Elektronen mit Materie auch Beugungserscheinungen auf, die die Oszillationen beeinflussen oder sogar bestimmen. Es können nämlich bestimmte Beugungsreflexe und auch Kikuchi-Linien, die genau in die Richtung des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles fallen, die Intensitätsvariationen desselben beeinflussen. Zunächst ist es wichtig, die Orientierung der Kristalloberfläche so zu wählen, daß dies nicht der Fall ist. Man dreht das Substrat so, daß Kikuchi-Linien die Position des spiegelnd reflektierten Strahles nicht schneiden. Weiter ist darauf zu achten, daß Maxima der zeitlichen Intensitätsvariationen mit der Komplettierung einer Monolage zusammenfallen, was durch nachträgliche mechanische Schichtdickenmessung und Abzählen der Laserpulse möglich ist. Ist dies der Fall, so kann man sicher sein, daß man nur die Effekte des Lage-für-Lage Wachstums beobachtet.

Alle bisher experimentell beobachteten RHEED-Oszillationen sind jedoch gedämpft, so daß oben beschriebenes Modell des reinen Lage-für-Lage Wachstums verbessert werden muß. Um diese Dämpfung zu erklären, muß die mittlere Diffusionslänge der Adatome und die Keimbildungsrate berücksichtigt werden. Wird ein auf der Substratoberfläche ankommendes Atom zwischen zwei Stufen adsorbiert, dann muß die mittlere Diffusionslänge des Atoms in der Oberfläche mindestens so groß sein, daß es die Stufenkante erreicht, andernfalls werden sich zwischen den Stufen neue Inseln bilden und die Stufendichte erhöhen. Dasselbe gilt auch, wenn ein Atom auf einer schon bestehenden Insel adsorbiert wird. Das Wachstum findet zwar immer noch lateral statt, im strengen Sinn wird jedoch nicht eine beliebig große Fläche mit einer Monolage vollständig beschichtet, sondern die Schichten wachsen dann gleichzeitig in mehreren Lagen. Im Laufe der Zeit stellt sich dann eine konstante Stufendichte ein -es findet nur noch ausgeprägtes Stufenwachstum statt- und die RHEED-Oszillation ist abgeklungen.

2.2.2. Raster Tunnel Mikroskopie (STM)

Bei STM Messungen wird die Leitfähigkeit zwischen einer Metallspitze und einer metallischen Oberfläche in Abhängigkeit vom Spitze-Oberfläche Abstand und der Oberflächenladungsdichte gemessen. Die Leitfähigkeit zwischen Spitze und Oberfläche wird dabei durch den Tunneleffekt bestimmt. Der Tunneleffekt ist seit der Entwicklung der Quantenmechanik bekannt[31]. Für den Fall, daß die Tunnelbarriere schmal und die Spannungsdifferenz klein ist, gilt für den Tunnelstrom I

$$I \propto \frac{V}{d} e^{-A\sqrt{\Phi}d},$$

wobei $A = 10.25 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$, Φ die mittlere Barrierenhöhe zwischen den beiden Elektroden und V die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probenoberfläche ist. Aus dieser Gleichung läßt sich bei einer mittleren Barrierenhöhe von etwa 4eV und einer Abstandsänderung von 0.1nm eine Tunnelstromänderung von einer Größenordnung berechnen. Diese starke Abhängigkeit wurde von Binnig et al.[32] benutzt, um Oberflächenstrukturen atomar aufgelöst abzubilden. Er rasterete mit einer feinen Metallspitze die abzubildende Oberfläche ab und hat dabei den Tunnelstrom durch Veränderung des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche durch ein Regelsystem konstant gehalten. Die Bewegung der Spitze relativ zur Oberfläche wird durch ein Piezodreibein durchgeführt. Zur Abbildung gibt es in dem hier verwendeten System zwei Möglichkeiten:

1. Es wird das Signal des Spitzenabstandes durch einen Hochpaß geleitet und die Stufenstrukturen, also schnelle Änderungen auf der Probenoberfläche, dargestellt. Diese Darstellung hat den Vorteil, daß die Dynamik des A/D-Wandlers zur Bilddarstellung fast immer ausreicht. Die Stufenstrukturen und Inselformen werden am besten in diesem Betriebsmodus gemessen.
2. Ist der Hochpaß ausgeschaltet, wird auf dem Bildschirm die tatsächlich vorhandene Oberflächentopographie dargestellt. Bei großen Höhendifferenzen reicht dann aber die Dynamik des Systems oft nicht mehr aus. Dieser Betriebsmodus wird zur Bestimmung der Stufenhöhe verwendet.

Die in dieser Arbeit abgebildeten Oberflächen wurden mit einem STM an Luft und bei Zimmertemperatur aufgenommen. Es werden Metallspitzen aus Pt-Ir verwendet. Bei der Abbildung der Schichtoberfläche kam es in dieser Arbeit besonders auf die Topografie der Oberfläche an. Bei der Abbildung einer YBCO-Oberfläche ist darauf zu achten, daß die Tunnelströme und die elektrische Spannung zwischen Spitze und Oberfläche so klein wie möglich sind. Aufgrund der technischen Spezifikation des STM-Gerätes wurde fast ausschließlich 3nA, kleinere Ströme sind mit der vorhandenen Gerätekonfiguration leider nicht einstellbar, und -0.7V gewählt. Während des Scans wurde der Tunnelstrom konstant gehalten. Typische Scanzeiten für eine 500x500nm² Fläche waren etwa 5s. Bei höheren Spannungen wurde im Bereich zwischen -1V und -2V eine Beeinflussung der Oberflächentopografie festgestellt. Besondere Probleme bereitet STM, wenn auf der Probenoberfläche isolierende Schichten und/oder isolierende Ausscheidungen und Partikel vorhanden sind. Um den Tunnelstrom konstant zu halten, nähert die Regelung des STM's in solchen Bereichen die

Spitze immer mehr an die Oberfläche an. Falls der vorgegebene Tunnelstrom bei einem endlichen Abstand nicht erreicht werden kann, sticht die Spitze in die Oberfläche hinein und wird dadurch beschädigt.

2.2.3. Rutherford -Rückstreu-spektroskopie (RBS) und Channeling

Mit Hilfe von RBS kann die stöchiometrische Zusammensetzung, die Schichtdicke und das Tiefenprofil dünner Schichten in einer oberflächennahen Zone zerstörungsfrei gemessen werden. In einem Tandetron Beschleuniger werden $^4\text{He}^{2+}$ -Ionen auf eine kinetische Energie zwischen 1 und 4 MeV beschleunigt und der Strahl auf die Schicht gerichtet. Es finden viele Prozesse statt, wenn diese Ionen auf den Festkörper treffen. Die Mehrzahl der ^4He -Ionen dringt in die Festkörperoberfläche ein. Sie verringern ihre Energie durch Elektronenstöße, Anregung der Targetatome und durch Impulsübertrag auf Targetatome. Ein kleiner Teil des Strahles erfährt einen elastischen Rückstoß durch die Targetatome. Dieser Energieübertrag kann aus einem 2-Körper-Stoß unter Berücksichtigung des Impuls- und Energieerhaltungssatzes berechnet werden. Der Wirkungsquerschnitt dieses Prozesses gehorcht dem Rutherford Streuquerschnitt, auf dessen Basis eine quantitative Analyse des oberflächennahen Bereiches der Probe möglich ist. Diese Technik wird daher auch als Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS) bezeichnet.

Der Energieverlust der an der Schichtoberfläche rückgestreuten ^4He -Ionen liefert direkt die Masse der Schichtatome. Schwere Elemente in der Schicht erzeugen nur einen geringen Verlust der kinetischen Energie der He-Ionen, leichte dagegen einen großen. He-Ionen, die erst tiefer in der Schicht zurückgestreut wurden, erleiden einen größeren Energieverlust, was den Energieverlustpeak in Richtung niederer He-Ionen Rückstreuenergie verbreitert.

In Abbildung 2.2.3.-1 ist ein RBS-Spektrum von YBCO auf (100)MgO dargestellt. Die an den schwersten Atomen in der Schicht, den Ba-Atomen, zurückgestreuten ^4He -Ionen erleiden den geringsten Energieverlust. Der Rückstreupeak liegt daher im Spektrum ganz rechts. Als leichtere Elemente folgen Yttrium und Kupfer, dann Magnesium und schließlich Sauerstoff.

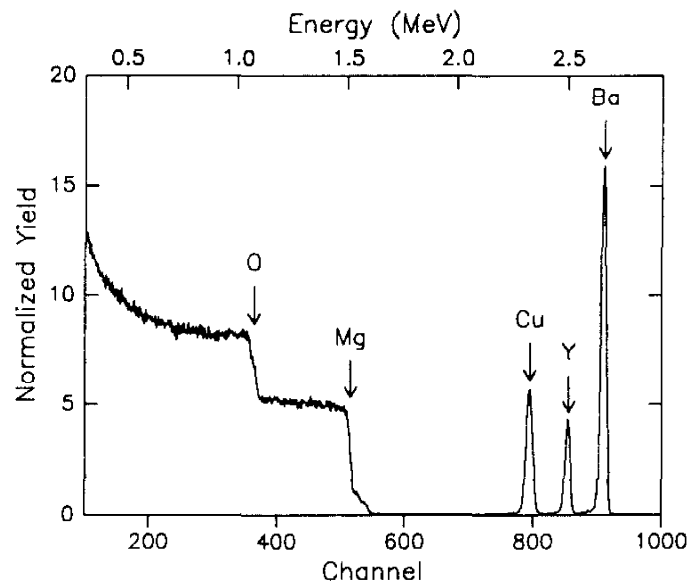


Abbildung 2.2.3.-1 RBS-Spektrum von YBCO auf (100)MgO. Die He-Ionen Energie wurde so gewählt, daß die Elemente Y, Ba und Cu deutlich getrennt sind. Das ermöglicht eine direkte und sehr genaue Bestimmung der Metallstöchiometrie.

Zur Optimierung der Ablationsparameter ist es wichtig die genaue Metallstöchiometrie der YBCO-Schicht zu kennen. Zur genauen Bestimmung der Stöchiometrie dürfen die Rückstreupeaks nicht überlappen. Die Breite der Peaks hängt von der Schichtdicke und der Energie der He-Ionen ab. Die Rückstreupeaks lassen sich im Fall von YBCO bis zu einer Schichtdicke von 400nm bei einer maximalen Ionenergie von etwa 5MeV voneinander trennen. Bei getrennten Rückstreupeaks kann über jede Peakfläche getrennt integriert werden, was die Anzahl der gestreuten Ionen N am betreffenden Element in der Schicht liefert. Aus der Masse des zugehörigen Schichtelementes und dem Rutherford-Streuquerschnitt und Korrekturen aufgrund von Abschirmeffekten des Coulombpotentials, kann die Stöchiometrie der einzelnen Schichtelemente auf $\pm 1\%$ genau bestimmt werden[33]. Dieser Fehler setzt sich aus 2 Anteilen über

$$\Delta N = \sqrt{(\Delta N_{\text{Statistisch}})^2 + (\Delta N_{\text{Untergrund}})^2}$$

zusammen:

$\Delta N_{\text{Statistisch}}$: Der Nachweis der in den Detektor gestreuten N He-Ionen ist mit

einem statistischen Fehler $\Delta N = N^{-1/2}$ behaftet.
 $\Delta N_{\text{Untergrund}}$: Wegen des Untergrundes im Spektrum kommt ein weiterer Fehler von etwa 0.8% hinzu. Dieser Wert wurde aus den Schwankungen der Ergebnisse nach mehrmaligen Messungen bestimmt.

Die Ausrichtung des Ionenstrahles während einer RBS-Messung in Richtung einer niedrig indizierten Kristallachse, führt zu einer starken Verringerung der Rückstreurrate. Diese Verringerung ist auf die Führung der He-Ionen in Kristallkanälen, die sich darin auf oszillatorischen Bahnen bewegen, bedingt. Die Probe muß dazu mit einem Goniometer genau ausgerichtet werden. Treffen He-Ionen in Richtung niedrig indizierter Kristallrichtungen ein, dann erfolgt Rückstreuung nur an den Oberflächenatomen. Dieser Anteil erhöht den rückgestreuten Anteil am höher energetischen Beginn des Spektrums und wird als Oberflächenpeak bezeichnet. Der Rest wird in den Kristallkanälen bis tief in das Innere der Schicht geleitet, ohne nennenswerte Rückstreuung zu erfahren. Wichtiges Ergebnis eines Channelingexperimentes ist das Minimum Yield χ_{\min} . Es ist ein empfindliches Maß für die kristalline Perfektion der Schicht, da alle Gitterdefekte, die die Kristallkanäle verändern (dazu gehören Atome auf Zwischengitterplätzen, Versetzungen die Spannungsfelder im Kristall erzeugen und Stapelfehler) und das Minimum Yield vergrößern. Es ist definiert als der Quotient aus der Zahl der rückgestreuten He-Ionen bei ausgerichtetem Kristall, zu der Zahl bei zufällig orientiertem Kristall, gemessen unmittelbar hinter dem Oberflächenrückstreupik. Die hier angegebenen Werte für χ_{\min} sind bei einer ^4He -Ionenenergie von 1 MeV gemessen worden.

Für bestimmte He-Energien, ab etwa 3 MeV, können Kernreaktionen bzw. Resonanzen auftreten. Die Streuquerschnitte weisen dann deutliche Abweichungen vom Rutherford-Streuquerschnitt auf. Die Resonanzen sind von einer starken Überhöhung des Streuquerschnittes gekennzeichnet und können zu einer Vergrößerung der Empfindlichkeit der RBS-Messung benutzt werden. Mit Hilfe der Sauerstoffreaktion $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$, die eine ausgeprägte Resonanz im Streuquerschnitt bei 3,045 MeV besitzt[34], kann der Sauerstoffgehalt in YBCO-Schichten absolut gemessen werden (siehe dazu auch Abschnitt 3.2.1.). Die Auswertung ist in [33] beschrieben.

Das RBS-Channeling Spektrum für einen ausgerichteten Kristall enthält tiefen aufgelöst die kristalline Qualität der Schicht. Atome, die aufgrund von Gitterunordnung den Kanalquerschnitt verändern, oder Atome und Atomgruppen, die in den Kanälen sitzen, erhöhen den Anteil der rückgestreuten Ionen durch Dechanneling. Eine Identifizierung des Defektyps ist aufgrund verschiedener

funktioneller Abhängigkeit des Dechanneling von der ^4He -Einschußenergie E in manchen Fällen möglich. Versetzungen erzeugen verspannte Bereiche. Sie verursachen einen linearen Anstieg des Dechanneling mit $E^{1/2}$. Stapelfehler hingegen haben eine Diskontinuität des Kristallkanales zur Folge und das Dechanneling ist energieunabhängig. Atome auf Zwischengitterplätzen und amorphe Bereiche verringern das Dechanneling mit wachsender Einschußenergie E [35].

Dechanneling ohne direkter Streuung an Atomen auf Zwischengitterplätzen und Versetzungen, ist die einfachste Annahme mit der eine Channeling Messung ausgewertet werden kann. Für den Fall kleiner Defektdichten n_D gilt

$$n_D = \frac{1}{\sigma_D} \frac{dX_D}{dz},$$

worin σ_D der Dechannelingfaktor und dX_D/dz die Dechannelingänderung mit der Tiefe ist. Unter der Annahme, daß der Kristall geringes Dechanneling verursacht, ergibt sich für die Summe der Defekte N_D von der Oberfläche der Schicht bis zur Tiefe $z=t$ der Zusammenhang

$$N_D = \frac{\sigma_D}{X_D(t)}.$$

2.2.4. DC-Leitfähigkeit der $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten

Die Messung des spezifischen Widerstandes und der Sprungtemperatur wurde resistiv durchgeführt. Dazu werden 4 Spitzen direkt in die Mitte der $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen YBCO-Oberfläche gedrückt. Die Spitzen stehen auf einer Linie und haben einen Abstand von 2mm zueinander. Die sonst üblichen aufgedampften Silberpads werden nicht verwendet, damit die Schichtoberfläche nicht verunreinigt wird und für HF-Oberflächenwiderstandsmessungen nutzbar bleibt. In die beiden außen liegenden Kontakte wird der Meßstrom I eingespeist und an den beiden innen liegenden wird der Spannungsabfall V abgegriffen. Der spezifische Widerstand ρ einer Schicht mit der Dicke w kann aus der Gleichung

$$\rho = KF \frac{wV}{I}$$

berechnet werden. In dieser Formel wird die hier angewendete Spitzenanordnung und Probengeometrie durch den Korrekturfaktor $KF=3,5$ berücksichtigt[36]

Die Widerstandsmessung wird temperaturabhängig durchgeführt. Die Probe ist zusammen mit den Kontakten in einem massiven Kupfergehäuse untergebracht. Dieses ist am unteren Ende eines Edelstahlrohres angeschraubt. Der Meßstrom wird während der Messung konstant gehalten und liegt, je nach YBCO Schichtdicke, zwischen 100 und 1000 μA . Der Widerstand einer metallischen YBCO-Schicht nimmt näherungsweise linear mit der Temperatur ab. Vor Erreichen der Sprungtemperatur verringert sich der Widerstand aufgrund Fluktuationen etwas und wird dann innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches von $<1\text{K}$ supraleitend. Ein Spannungsabfall von $<1\text{ }\mu\text{V}$ wird als Kriterium für T_{co} verwendet. Die lineare Extrapolation, des Bereiches zwischen 300K und 100K der $R(T)$ -Kurve auf die Ordinate, liefert ein allgemein anerkanntes, zusätzliches Kriterium für die Schichtqualität.

Eine genauere, aber nicht zerstörungsfreie Messung des spezifischen Widerstandes ist möglich, wenn die YBCO-Schicht strukturiert wird und der supraleitende Kanal geometrisch genau ausgemessen werden kann. Einige YBCO-Schichten wurden mit einer besonders für Hall-Messungen geeigneten Struktur versehen[37]. Es handelte sich vornehmlich um $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten, deren Sauerstoffgehalt zwischen $x \approx 0$ und 0.6 in-situ variiert wurde.

In einigen Fällen wurde der kritische Strom j_c der Schichten induktiv gemessen[38]. Er liegt typischerweise um 10^6A/cm^2 bei einer Temperatur von 77K für YBCO auf (100)MgO Substraten. An diesen Schichten wurde dann Feld modulierte Mikrowellenabsorption (MAMA) gemessen[39], auf die aber in dieser Arbeit nicht eingegangen werden soll.

2.2.5. Hochfrequenz Oberflächenwiderstand der $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten

Eine wichtige technische Anwendung könnten die Hochtemperatur Supraleiter Schichten in passiven Hochfrequenzbauteilen finden. Die geringen ohmschen Verluste bei Verwendung von supraleitenden Strukturen, machen es möglich, Hochfrequenzbauteile als miniaturisierte planare Strukturen herzustellen. Der Vorteil planarer Strukturen liegt in ihrer geringen Größe, ihrem einfachen Aufbau und der einfachen Herstellung durch gut beherrschte Strukturierungsmethoden aus der Halbleitertechnologie. Substrate für passive Mikrowellenbauelemente müssen einen kleinen und temperaturunabhängigen Verlustwinkel $\tan\delta$ besitzen. Zu den Substraten, die diese Eigenschaften besitzen gehören MgO, LaAlO_3 und Saphir.

Substrat	Struktur	a	ϵ	$\tan\delta$	α	κ	mp
SrTiO ₃	kubisch	.3905	>1000	>2000	10	0.06	2080
LaAlO ₃	rhomb.	.3793	26	6	10		2100
LaGaO ₃	kubisch	.3890	26	10	10	1	750
MgO	kubisch	.4213	10	91	12	0.2	2800
YSZ	kubisch	.5140	25	54	10	0.2	2700
Al ₂ O ₃	trigonal	.4758	9	<1	7	0.11	1370
Si	diamant	.5431	12	<1	4	0.31	1150

worin a: a-Achsen Gitterparameter in nm
 ϵ : Dielektrizitätskonstante
 $\tan\delta$: Verlustwinkel gemessen im x-Band bei 300 K in Einheiten 10^{-4}
 α : thermische Ausdehnungskoeffizient in ppm
 κ : Wärmeleitfähigkeit in $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$
mp: Schmelzpunkt

Tabelle der Mikrowelleneigenschaften für verschiedene, technisch wichtige Substratmaterialien[40].

Das Qualitätskriterium für Schichten bezüglich ihrer Anwendung in der Mikrowellentechnik, ist die Oberflächenimpedanz Z_s . Sie ist definiert als

$$Z_s = \frac{E_o}{\int_0^\infty j dz} ,$$

worin E_o das elektrische Feld an der Oberfläche und j der Wechselstrom in der Schicht ist. Die Oberflächenimpedanz Z_s kann mit Hilfe der komplexen Leitfähigkeit $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$ durch

$$Z_s = \sqrt{\frac{i\mu_o\omega}{\sigma_1 + i\sigma_2}} = R_s + iX_s$$

beschrieben werden.

Der Oberflächenwiderstand R_s ist der Realteil, der für kleine Temperaturen und $\hbar\omega \ll k_B T_c$ näherungsweise durch

$$R_s = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega\mu_o}{\sigma_2} \right) \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$$

beschrieben wird, worin

$$\sigma_2 = \frac{1}{\omega \mu_o^2}$$

ist. σ_1 und σ_2 können mit Hilfe der BCS-Theorie[41] berechnet werden und man erhält für niedrige Temperaturen

$$R_s = A \frac{\Delta}{T} \left(\frac{\omega^2}{\Delta} \right) \ln \left(\frac{\Delta}{\hbar \omega} \right) e^{-\frac{\Delta}{kT}},$$

darin ist A eine Konstante, Δ ist die Energielücke des Supraleiters und ω die Mikrowellenkreisfrequenz. Im Gegensatz zu einem normal leitenden Metall, in dem der Oberflächenwiderstand proportional zu $\omega^{1/2}$ ist, ist der Widerstand eines Supraleiters proportional zu ω^2 .

Die Oberflächenreaktanz X_s ist der Imaginärteil von Z_s , die mit der Eindringtiefe des Magnetfeldes λ in den Leiter über

$$X_s = 2\pi f \mu_o \lambda$$

zusammenhängt. Darin sind f die Frequenz der elektromagnetischen Welle, μ_o die Permeabilität.

Eine hohe Güte von Mikrowellenbauelementen wird erreicht, wenn ein geringer Oberflächenwiderstand der feldbegrenzenden Flächen vorliegt. Der Gütefaktor Q eines Resonators oder Filters ist definiert, als das Verhältnis der gespeicherten Energie zur dissipierten Energie während einer Schwingungsperiode. In 3-dimensionalen Resonatoren ist das Verhältnis des mit elektromagnetischem Feld gefüllten Volumens zur Resonatoroberfläche günstiger, als in 2-dimensionalen, planaren Resonatorstrukturen. Bei der Anwendung von planaren Resonatorstrukturen werden daher supraleitende Schichten bevorzugt, wobei das Material YBCO die besten Aussichten hat, in naher Zukunft wichtige miniaturisierte passive und vielleicht auch schon aktive Mikrowellenbauelemente zu stellen.

Die in dieser Arbeit gezeigten temperaturabhängigen Oberflächenwiderstandsmessungen wurden bei einer Mikrowellenfrequenz von 87GHz gemessen[42]. Eine YBCO-Schicht wird zu diesem Zweck als Deckel in einem aus Kupfer gefertigten, zylinderförmigen Hohlraumresonator verwendet, dessen Gütefaktor temperaturabhängig gemessen wird. Aus der Dämpfung dieses Resonators kann

dann anschließend der Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe des elektromagnetischen Wechselfeldes berechnet werden. In diesem zylindrischen Hohlraumresonator werden die Moden TE_{021} und TE_{013} mit 2 bzw. 1 Feldmaximum in radialer und 1 bzw. 3 in axialer Richtung des Zylinders erzeugt. Während der Messung wird die Mode im Resonator umgeschaltet; zur Messung der höheren Probenwiderstände wird die TE_{021} -Mode verwendet, da sie eine gegenüber der TE_{013} -Mode geringere Feldenergie am Ort der Probe besitzt. Dies ist der Fall, solange die Schicht noch nicht im supraleitenden Zustand ist. Beim Umschalten der Moden ergibt sich eine Änderung der Feldverteilung auf der Schicht. Dadurch kann die Homogenität der YBCO-Schicht ebenfalls bestimmt werden. Die Erfahrung zeigt, daß ein inhomogener Oberflächenwiderstand in der Schicht dann vorliegt, wenn die $R(T)$ -Kurve nach dem Umschalten der Mode nicht stetig ist.

3. Ergebnisse

3.1. Wachstum von c-Achsen orientierten $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten

3.1.1. Laserpuls modulierte RHEED-Oszillationen

Die in-situ Wachstumsuntersuchungen mit RHEED liefern Daten über die strukturelle und topographische Entwicklung der wachsenden Schichtoberfläche mit einer Auflösung im Bereich von Bruchteilen einer Monolage. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Modulation von RHEED-Oszillationen durch die gepulste Abscheidung von ungeordnetem YBCO und SrTiO_3 auf die Substratoberfläche während der Laserablation beobachtet. Die Kristallisation zwischen den einzelnen Laserpulsen kann direkt anhand des Intensitätsanstieges des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles verfolgt werden. Während des Wachstums von YBCO müssen Sauerstoffdrucke von bis zu 0.2mbar in der Kammer herrschen. Durch das Prozeßgas erhöht sich zwar der diffus gestreute Elektronenanteil. Die gebeugten und gestreuten Anteile und vor allen Dingen der (00)-Reflex mit dem spiegelnd reflektierten Elektronenstrahl sind auch bis zu 0.2 mbar noch gut erkennbar.

Abbildung 3.1.1.-1 zeigt das RHEED-Beugungsmuster einer noch nicht beschichteten (100) SrTiO_3 -Oberfläche bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-3} mbar und einer Substrattemperatur von etwa 500°C. Bei niedrigen Substrattemperaturen ist das Substrat ein guter Isolator und es läßt sich daher während der Bestrahlung mit Elektronen auf, bis schließlich hohe elektrische Felder das RHEED-Beugungsmuster zerstören. Die Projektion des einfallenden Elektronenstrahles auf die Substratoberfläche lag während dieser Aufnahme in [100]-Richtung des SrTiO_3 -Einkristalles. Man erkennt den Schattenbereich, der waagrecht durch das Bild läuft und durch das Substrat hervorgerufen wird. Das ist ein typisches Merkmal von RHEED und wird durch die Anordnung von Elektronenkanone, Substrat und Fluoreszenzschirm erzeugt (siehe dazu auch Abbildung 2.1.-1 und 2.2.1.-2). Senkrecht auf der Schattenkante stehen die für RHEED typischen Beugungstreifen. Diesem Muster überlagert ist das Kikuchi-Muster. Es entsteht durch Mehrfachstreuung der Elektronen im Kristallgitter. Das Kikuchi-Muster reagiert sehr empfindlich auf die Ausrichtung des Elektronenstrahles relativ zum Kristallgitter. Es kann daher in Kombination mit dem Beugungstreifenmuster zur Feinjustierung der Einfallsrichtung des Elektronenstrahls verwendet werden.

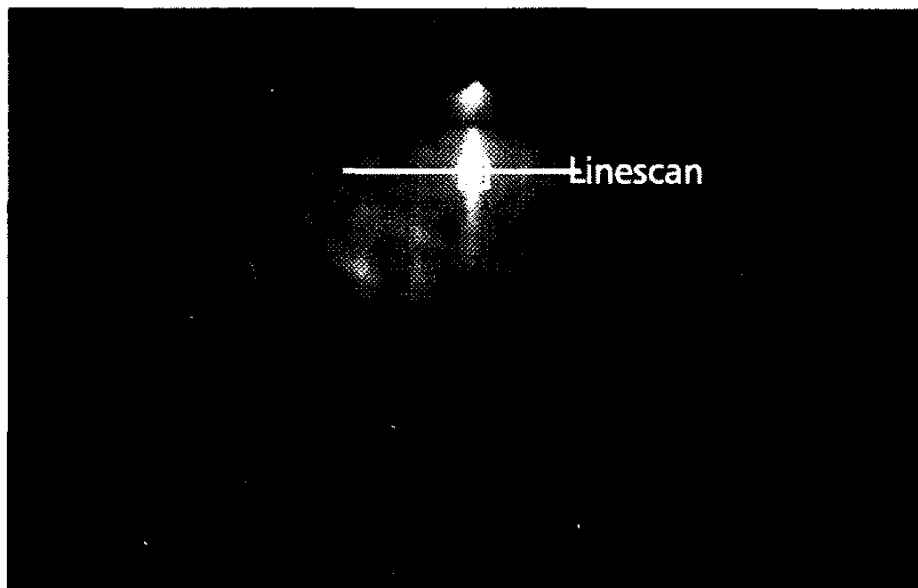


Abbildung 3.1.1.-1 RHEED-Beugungsbild einer (100)SrTiO₃-Oberfläche, abgebildet bei einem Sauerstoff Basisdruck von 10⁻³mbar. Das Kikuchi-Muster ist etwas aus der [10]Richtung herausgedreht. Eingezeichnet ist der Bereich über den die Intensität integriert wird und während der Ablation zeit-aufgelöst gemessen wird (Messung der Laserpuls modulierten RHEED-Oszillationen). Ebenfalls eingezeichnet ist der Verlauf eines Linienscans zur Messung der parallel zur Substratoberfläche liegenden Gitterkonstanten.

Das Beugungsmuster wird durch einen Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Mit einem Makroobjektiv wird das Beugungsmuster auf einen CCD- (Charge-Coupled Device) Chip abgebildet. Das Video Signal wird einem schnellen Digitalisierboard, einem sogenannten Framegrabber, zugeführt. Mit Hilfe einer Software können aus einem Bild maximal 4 Bereiche ausgewählt und gleichzeitig zeit-aufgelöst gemessen werden. Zur Messung der RHEED-Oszillation wird ein Bildbereich ausgewählt, der den spiegelnd reflektierten Elektronenstrahl enthält.

Die Intensität der Bildpunkte, die in diesem Bereich liegen, werden integriert (dieser Bereich ist in Abbildung 3.1.1.-1 eingezeichnet). Die Abklingkonstante

der Fluoreszenzschicht beträgt nur 0.1 msec. Die Zeitauflösung wird daher durch die Integrations- und Meßzeit des CCD-Bildverarbeitungssystems bestimmt (typisch 40 msec für einen Meßpunkt). Außerdem wird ein Meßbereich neben einen Beugungsstreifen gelegt, um den diffus gestreuten Teil der Elektronen zu messen.

Bei allen Messungen wurde darauf geachtet, daß das Kikuchi-Muster die Intensität des spiegelnd reflektierten Strahles nicht stören kann. Dies wird dadurch erreicht, daß die Einfallrichtung des Elektronenstrahles etwas aus der [100]-Richtung herausgedreht wird, so daß Kikuchi-Linien den Bereich des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles nicht schneiden.

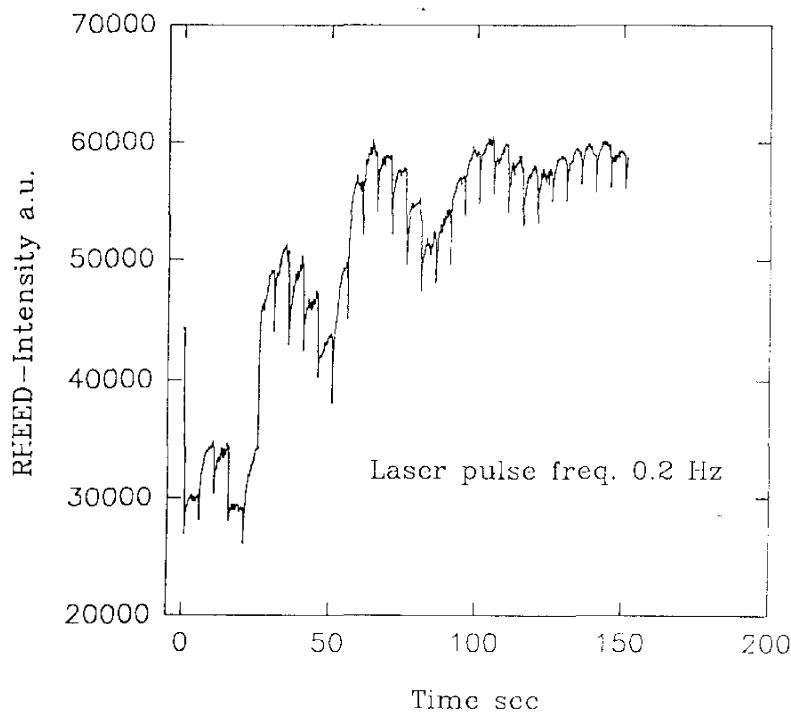


Abbildung 3.1.1.-2 RHEED-Oszillationen bei einem Sauerstoffdruck von 0.02mbar und einer Substrattemperatur von 700°C. Die Laserpuls Wiederholffrequenz ist 0.2Hz. Die langwellige Intensitätsvariation beruht auf dem Lage-für-Lage Wachstum (RHEED-Oszillation) und ist gedämpft. Die kurzwellige Modulation resultiert aus der gepulsten Abscheidung von ungeordnetem YBCO-Material. Diese hat die sehr schnelle Verringerung der Intensität unmittelbar nach einem Laserpuls zur Folge. Die daran anschließende Kristallisation des deponierten Materials führt zu einem Anstieg der Intensität, bis der nächste Laserpuls eine weitere Menge an ungeordnetem Material deponiert.

In Abbildung 3.1.1.-2 ist zur Erklärung der besonderen Merkmale das Ergebnis einer zeitaufgelösten RHEED-Intensitätsmessung dargestellt. Die Substrattemperatur beträgt ungefähr 700°C, der Sauerstoffdruck ist 0.02mbar und die Laserpulswiederholfrequenz ist 0.2 Hz. Vor dem Start der Beschichtung ist die spiegelnd reflektierte Intensität konstant. Durch den ersten Laserpuls werden 0.19 nm YBCO-Material auf der SrTiO₃ Oberfläche deponiert. Die Schichtdicke pro Laserpuls wird bestimmt, indem vorher mit 1000 Laserpulsen eine c-Achsen orientierte YBCO-Schicht hergestellt wird. Aus der Schichtdicke, die mit einem mechanischen Schichtdickenmeßgerät gemessen wurde und der Gesamtzahl der Laserpulse, wird die pro Laserpuls abgeschiedene Schichtdicke berechnet. Die langwellige Oszillation der zeitaufgelösten Intensitätsmessung in Abbildung 3.1.1.-2 wird durch das Lage-für-Lage Wachstum verursacht.

Einer ganzen Oszillationsperiode kann somit eine Schichtdicke von 1.17nm zugeordnet werden. Es wachsen c-Achsen orientierte YBCO-Inseln auf, die genau eine c-Achsenlänge hoch sind. STM-Abbildungen nach der Schichtherstellung bestätigen das. Alle mit STM ausgemessenen Stufen entsprechen der Länge der c-Achse von YBCO. Weiter erkennt man in Abbildung 3.1.1.-2, daß die RHEED-Oszillationen gedämpft sind. Dies rührt daher (siehe auch Kapitel 2.2.1.), daß es sich nicht um ein perfektes 2-dimensionales Wachstum handelt.

Diese RHEED-Oszillationen, die durch ein Lage-für-Lage Wachstum erzeugt werden, sind von einer Feinstruktur überlagert (Abbildung 3.1.1.-2), die hier zum ersten Mal gemessen werden konnte und folgendermaßen interpretiert werden kann:

Die Deposition mit ungeordnetem YBCO-Material durch einen einzelnen Laserpuls verringert die spiegelnd reflektierte Elektronenintensität aufgrund diffuser Streuung. Bei der Zeit 0s, in Abbildung 3.1.1.-2, ist dieser scharfe Abfall der Elektronenstrahlintensität nach dem ersten Laserpuls deutlich zu sehen. Dieser Vorgang läuft sehr schnell ab, da 0.14 nm in wenigen µsec auf der Substratoberfläche auftreffen und die Zeitauflösung, begrenzt durch das Videosystem, 40msec ist. Die resultierende Aufdampftrate liegt zwischen 10⁴ und 10⁵nms⁻¹. Zwischen den einzelnen Laserpulsen findet keine Beschichtung statt und das deponierte Material kann ungestört zu einkristallinen c-Achsen orientierten epitaktischen YBCO-Inseln kristallisieren. Während dieses Vorganges erholt sich die Intensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles. Der Ordnungs- und Wachstumsprozeß der YBCO-Inseln ist somit in Echtzeit verfolgbar.

Die Zahl der Laserpulse, die für einen vollständigen Durchlauf einer Oszillationsperiode nötig sind, liefert ebenfalls die pro Laserpuls abgeschiedene

Schichtdicke. In Abbildung 3.1.1.-2 ist außerdem erkennbar, daß in den Minima der langwelligen RHEED-Oszillation die Modulation der Elektronenstrahlintensität durch das gepulst abgeschiedene und ungeordnete YBCO-Material geringer als in den Oszillationsmaxima ist. Das ist ein Effekt, der mit der Schichttopografie während des Lage-für-Lage Wachstums zusammenhängt. Im Oszillationsminimum sind viele kleine epitaktische Inseln vorhanden, deren Ränder einen großen Teil der Elektronen diffus aus dem Strahl heraus streuen, zusätzlich deponiertes ungeordnetes YBCO-Material hat daher einen geringen Einfluß auf die Intensitätsverringering. Unmittelbar nach dem Oszillationsminimum erfolgt wegen kurzer mittlerer Diffusionslänge zu den Inselrändern auch die Verringerung des ungeordneten Materials sehr schnell. Das äußert sich auch im schnellen Anstieg der Intensität an diesen Stellen. Der Grund dafür liegt höchstwahrscheinlich an der fein gegliederten Inselstruktur. Die diffundierenden YBCO-Spezies erreichen sehr schnell die Inselkanten und können sich dort anlagern und dabei die Inseln der Monolage lateral vergrößern, bis sie schließlich zusammen wachsen und eine zusammenhängende Monolage bilden. Dabei verringert sich die Stufendichte, die dann minimal im Oszillationsmaximum ist. Im gedämpften Bereich der Oszillationen ist die Modulation durch das gepulst deponierte und ungeordnete YBCO-Material gleichmäßiger, da immer mehr Stufenwachstum eine gleichbleibende Stufendichte erzeugt. Diese Beobachtungen werden anhand einer sehr dünnen Schicht später noch einmal untersucht.

Um die Intensitätsrelaxation nach einem Laserpuls genauer zu untersuchen, wurden Messungen bei verschiedenen Substrattemperaturen zwischen 560 °C und 720 °C durchgeführt. Bei den hier eingestellten Sauerstoffdruckwerten von 0.02mbar darf 720°C nicht überschritten werden, um die Zersetzung des YBCO's zu vermeiden. Bei Temperaturen über der Zersetzungsgrenze nimmt die RHEED-Intensität sehr schnell ab bis schließlich nur noch ein diffus erleuchteter Fluoreszenzschirm sichtbar ist. Im Substrattemperaturbereich unterhalb von 600°C beginnt a-Achsen Wachstum.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Abbildung 3.1.1.-3 a) und b) dargestellt. Die Wiederholfrequenz der Laserpulse ist 1 Hz. Ein einzelner Laserpuls deponiert 0.14 nm YBCO und der Sauerstoffdruck beträgt 0.02mbar. Es sind nur die Intensitäten des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles aufgetragen. Eine Periode der RHEED-Oszillationen entspricht einer Schichtdicke von ungefähr 1.2 nm. In den Oszillationsminima ist die Modulation des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles durch das ungeordnet deponierte YBCO-Material nicht so stark wie in den Maxima, das liegt wahrscheinlich am ohnehin schon durch Stufen und kleine Inseln erhöhten Anteil an diffus gestreu-

ten Elektronen (siehe oben). Wie in Abbildung 3.1.1.-3 außerdem zu sehen ist, sind auch hier die RHEED-Oszillationen gedämpft.

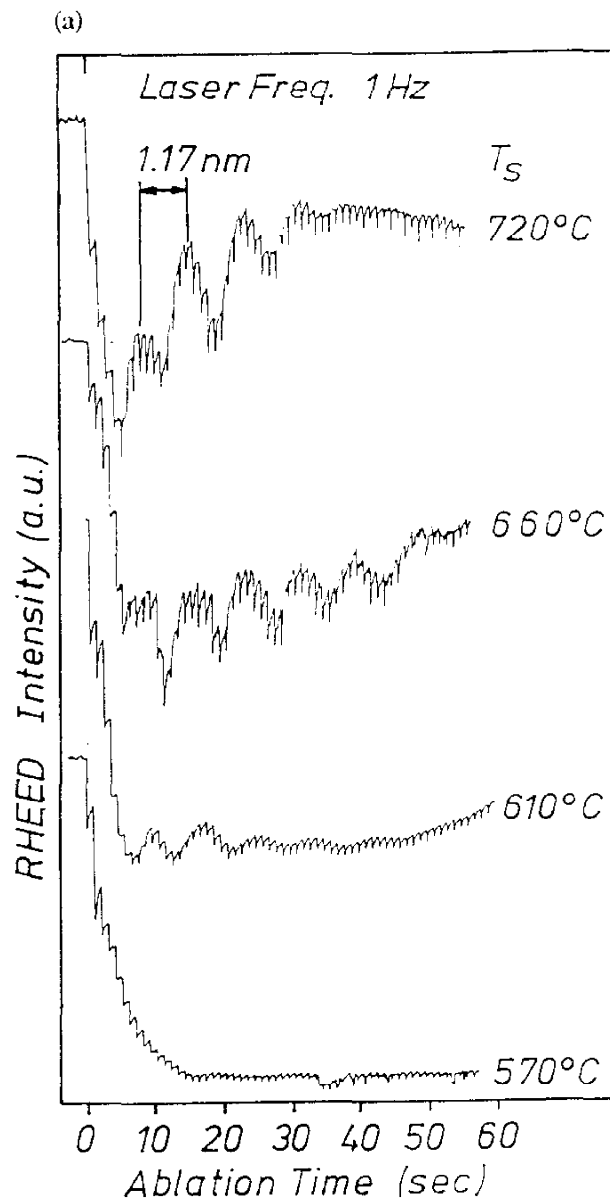


Abbildung 3.1.1.-3 a)

Zeitaufgelöste spiegelnd reflektierte Elektronenstrahlintensität für verschiedene Substrattemperaturen bei einem Sauerstoffdruck von 0.02mbar und einer Laserpuls Wiederholfrequenz von 1Hz. Die Messung der Intensität wurde bei einer Schichtdicke von 6nm beendet.

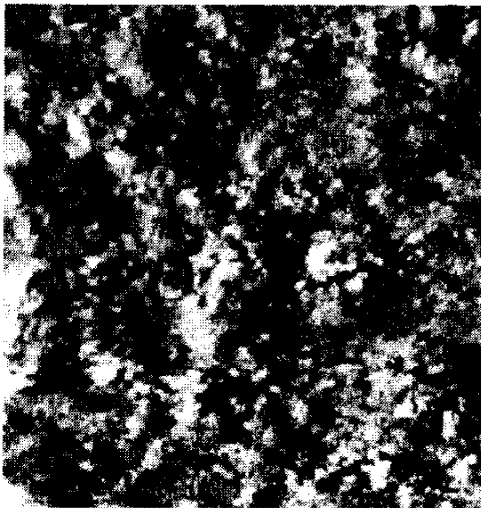
720°C



660°C



610°C



570°C



Abbildung 3.1.1.-3 b)

STM-Abbildungen der YBCO-Oberfläche die unmittelbar nach der Messung der in a) abgebildeten RHEED-Oszillation bei einer Filmdicke von 40 nm ex-situ gemacht wurden.

Bei den hohen Substrattemperaturen sind die RHEED-Oszillationen deutlich ausgeprägt. Mit fallender Substrattemperatur sind die RHEED-Oszillationen zunehmend gedämpft, bis sie bei einer Substrattemperatur von 580°C völlig verschwunden sind. Bei den höheren Temperaturen, steigt die spiegelnd reflektierte Intensität sogar wieder an. Im Bereich niedriger Substrattemperaturen ist

nur eine fast kontinuierliche Verringerung der Intensität sichtbar. In Abbildung 3.1.1.-3 b) sind die zu 3.1.1.-3 a) gehörenden STM-Abbildungen, die nach einer Schichtdicke von 40nm aufgenommen wurden, zu finden. Bei der Substrattemperatur von 720°C sind schön ausgebildete Inseln zu sehen. Mit fallender Substrattemperatur werden die Inseln kleiner und undeutlicher, bis schließlich nur noch eine granulare Oberflächentopografie abbildbar ist. Ein Extremfall ist in Abbildung 3.1.1.-4 dargestellt. Er zeigt das Verhalten der Intensität während der YBCO-Ablation auf ein SrTiO_3 -Substrat bei Raumtemperatur. Das Schichtwachstum ist nun so stark gehemmt, daß eine Relaxation der Intensität kaum noch statt findet. Die Intensität verringert sich nach jedem Laserpuls und bleibt schließlich konstant, weil sich auf der Oberfläche immer mehr ungeordnetes YBCO-Material ansammelt. Nach dem 5. Laserpuls liegt soviel ungeordnetes YBCO-Material auf der Oberfläche, daß das Beugungsbild verschwindet und auch die später deponierten, ungeordneten YBCO-Schichten die Streuung des Elektronenstrahles unverändert lassen.

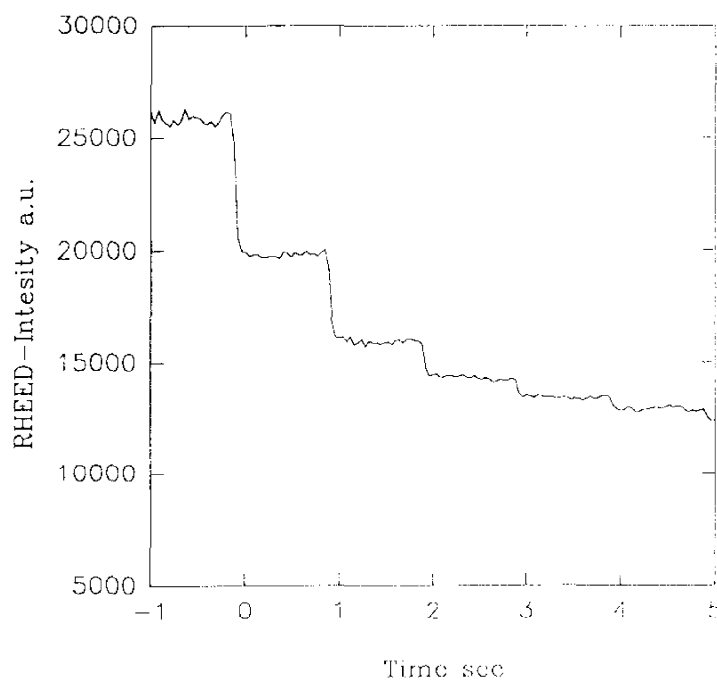


Abbildung 3.1.1.-4 Zeitlich aufgelöste spiegelnd reflektierte Elektronenstrahlintensität während der Ablation auf ein Substrat bei Zimmertemperatur. Nach jedem Laserpuls bleibt nun die Intensität konstant. Die Beweglichkeit der Atome reicht nicht mehr aus, eine glatte Schichtstruktur zu erzeugen. Nach einigen Laserpulsen ist die Modulation nicht mehr meßbar.

Im Folgenden wird die Relaxation der Elektronenintensität nach einem Laserpuls im 2. Oszillationsmaximum näher untersucht. Da die Laserpuls Wiederhol-

frequenz 1Hz beträgt, kann das ungeordnet deponierte YBCO-Material 1s lang ungestört migrieren, reagieren und kristallisieren bis ein weiterer Laserpuls neues ungeordnetes Material abscheidet. In Abbildung 3.1.1.-5 a) sind die Intensitätsrelaxationen in der Sekunde nach dem 15. Laserpuls aus den in Abbildung 3.1.1.-5 a) dargestellten Oszillationen vergrößert dargestellt. Das 2. Oszillationsmaximum wurde gewählt, um homoepitaktische Verhältnisse zu gewährleisten; also um das Wachstum von YBCO auf YBCO zu untersuchen. Ein Großteil der YBCO-Schicht wächst dort schon auf einer vorhandenen YBCO-Schicht auf. Die Intensität aller Kurven wird auf 1 normiert. Es ist möglich, den Kurvenverlauf innerhalb der 1. Sekunde nach einem Laserpuls mit einer einfachen Exponentialfunktion

$$I(t) = I_0 (1 - e^{-\frac{t}{t_0}})$$

zu beschreiben. Als Fitparameter dient die Sättigungsintensität I_0 und die Anstiegszeit der Elektronenintensität. Man erkennt ganz deutlich, daß die Anstiegszeit t_0 mit fallender Substrattemperatur ansteigt. In Abbildung 3.1.1.-5 b) ist der Logarithmus der Anstiegszeit t_0 über $1/T_s$ aufgetragen. Dieser Arrhenius-Plot liefert eine Gerade. Dies läßt auf einen thermisch aktivierten Prozeß schließen. Die Steigung dieser Geraden liefert eine Aktivierungsenergie von 0.7 ± 0.1 eV.

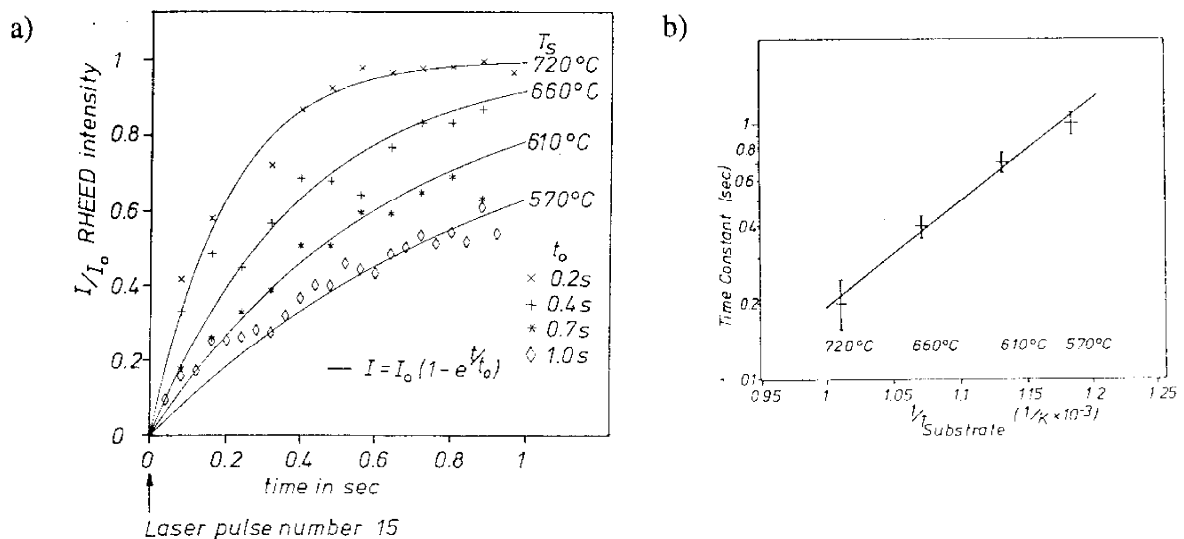


Abbildung 3.1.1.-5 a) Normierte Intensitätsrelaxation nach einem Laserpuls im 2. Oszillationsmaximum der RHEED-Oszillationen die in Abbildung 3.1.1.-3 a) dargestellt sind.
b) Arrhenius-Plot der Anstiegszeit t_0 über der Substrattemperatur.

Neben der Substrattemperaturabhängigkeit ist die Sauerstoffdruckabhängigkeit während des Schichtwachstums interessant. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurde der Sauerstoffdruck von 0.02 mbar um einen Faktor 10, auf 0.2mbar erhöht. Als Substrattemperatur wurde 720°C gewählt. Bei diesen Drucken waren Messungen der Intensität nur bei Elektronenenergien von mehr als 30 keV möglich. In Abbildung 3.1.1.-6 sind die Ergebnisse der zeitabhängigen Messung der spiegelnd reflektierten Elektronenstrahlintensität dargestellt.

Es sind wieder, wie bei einem umgebenden Sauerstoffdruck von 0.02 mbar, RHEED-Oszillationen meßbar. Sie sind mit der Laserpuls Wiederholfrequenz moduliert. Man erkennt, daß die Anstiegszeiten nicht wesentlich verschieden von denen sind, die bei einem Sauerstoffdruck von 0.02mbar und 720°C gemessen werden.

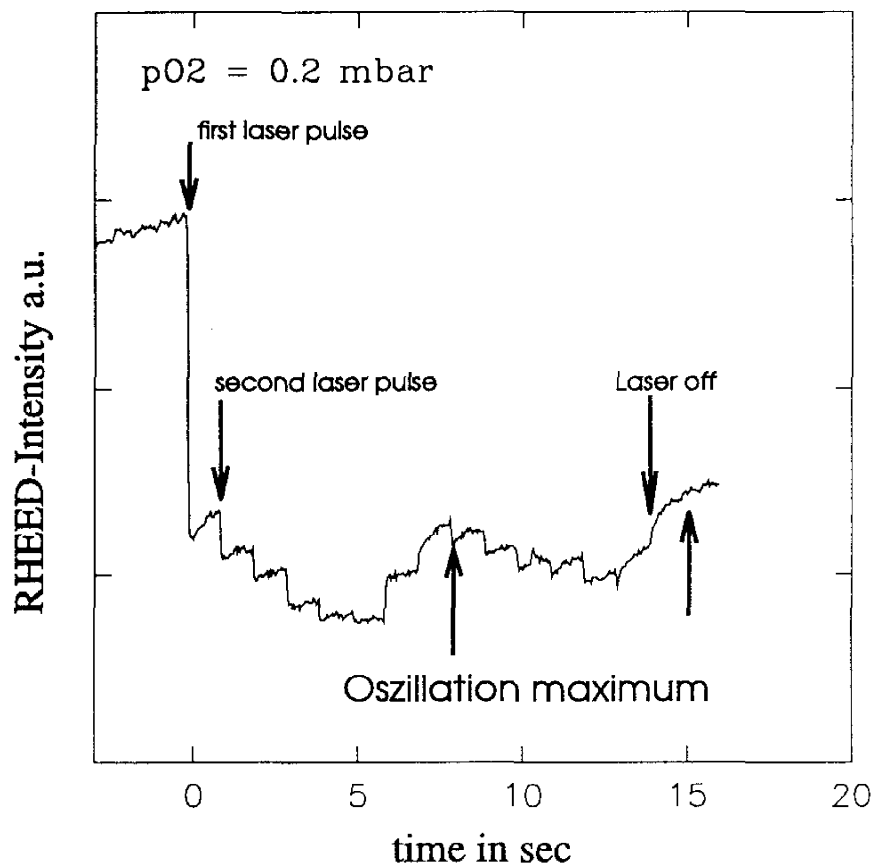


Abbildung 3.1.1.-6 RHEED-Oszillationen bei einem umgebenden Sauerstoffdruck von 0.2mbar. Es sind 2 Oszillationsperioden abgebildet. Bei dieser Messung wurde die Ablation bei verschiedenen Schichtdicken abgebrochen und sofort anschließend die Oberflächentopografie mit dem STM abgebildet.

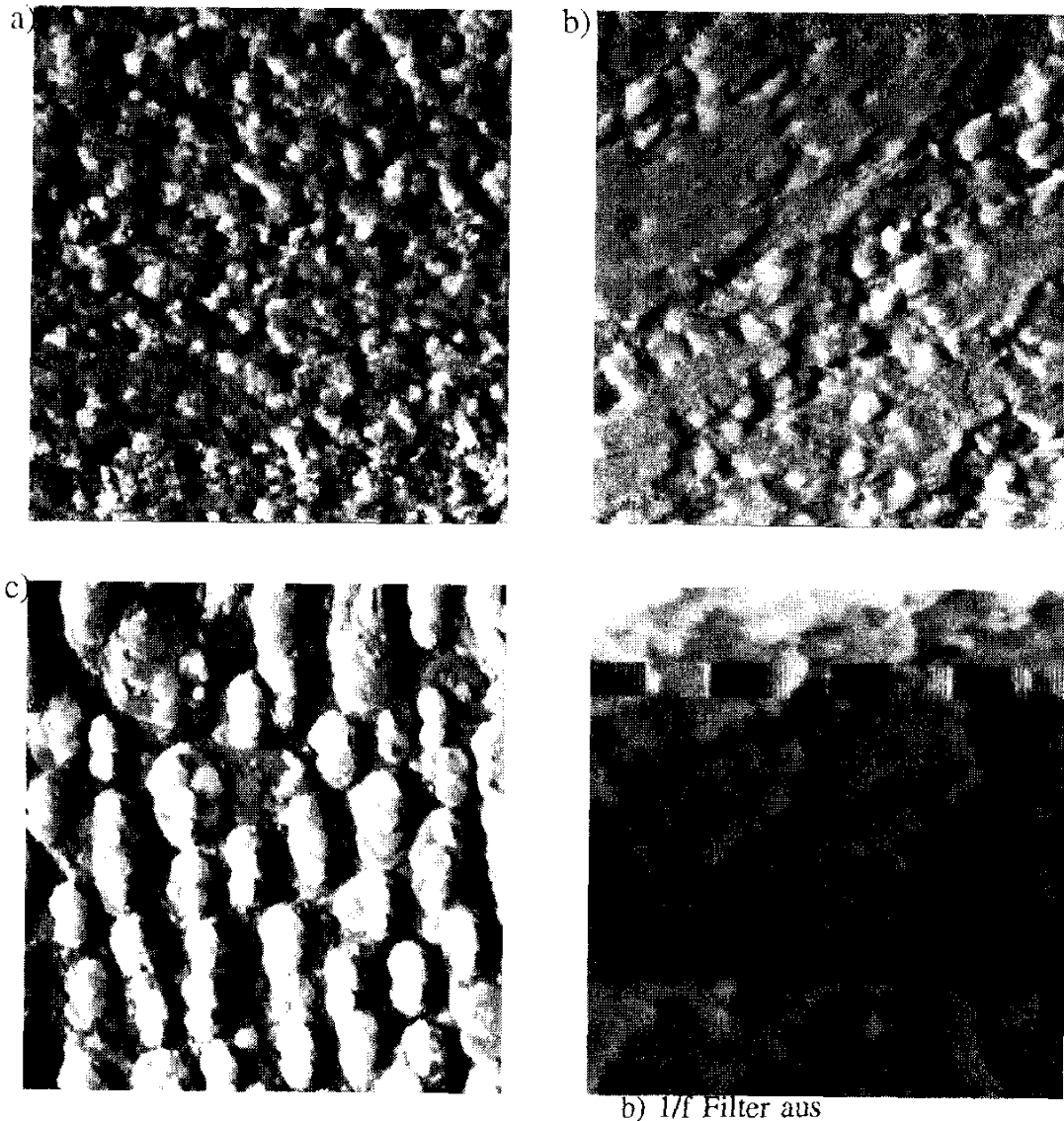


Abbildung 3.1.1.-7 STM-Abbildung nach Wachstumsstop bei a) 1.5 b) 4 c) 10 Monolagen. Der Scanbereich beträgt in allen Abbildung 500nm x 500nm.

Um den Ursprung der RHEED-Oszillationen besser verstehen zu können, wurde das Wachstum der YBCO-Schichten nach 1.5, 4 und 10 Monolagen gestoppt und mit dem STM Abbildungen der Oberflächentopografie gemacht. Diese Schichten wurden unmittelbar nacheinander aufgewachsen und sofort nach ihrer Herstellung mit dem STM untersucht, um Einflüsse der Herstellungsparameter

auszuschließen und eine Degradation der extrem dünnen Schichten zu vermeiden. Die Messungen sind in Abbildung 3.1.1.-7 dargestellt. Wird im Oszillationsmaximum gestoppt (4 Monolagen) sind Inseln zu erkennen, auf denen nur vereinzelt weitere Insel gerade zu wachsen begonnen haben. Bei 1.5 Monolagen sind viele kleine Inseln erkennbar. Die Stufendichte ist hier deutlich größer als in Bild 3.1.1.-7 b). In Bild 3.1.1.-7 c) ist eine Schicht mit 10 Monolagen dargestellt. Hier findet schon mehrlagiges Wachstum statt; Schraubenversetzungen sind aber noch nicht erkennbar. Auch in Schichten mit größeren Dicken von 100 - 200nm wurden im Rahmen dieser Arbeit nur vereinzelt Schraubenversetzungen gefunden. Der Grund dafür ist leider nicht bekannt.

Werden nach dem Abschalten der Ablation auch Zeiten größer als 1s nach einem Laserpuls betrachtet, dann stellt man fest, daß die spiegelnd reflektierte Elektronenstrahlintensität weiter ansteigt. Allerdings steigt sie dann nicht mehr so schnell wie in der 1. Sekunde nach dem Laserpuls an. Die Meßpunkte können dann mit Hilfe einer 2. Zeitkonstanten angepaßt werden. Als Funktion wurde nun

$$I = I_0 - I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$

verwendet.

In Abbildung 3.1.1.-8 ist dieser Fit mit zwei Exponentialfunktionen dargestellt. Die erhaltenen Werte schwanken, so daß eine detaillierte Angabe schwer zu machen ist. Typisch war aber die Zeitkonstante τ_1 etwa 10 mal größer als τ_0 . Diese langsame Relaxation wurde auch bei einem umgebenden Sauerstoffdruck von 0.2mbar beobachtet. Darüber hinaus wird dieser langsame Anstieg auch nach einem Wachstumsstop während kontinuierlich ablaufender Aufdampfverfahren beobachtet. Beispiele lassen sich in der Literatur über MBE von III-V Halbleitern finden. Dort wird diese langsame Relaxation der Intensität mit Umlagerung von Material von kleinen Inseln hin zu großen Inseln erklärt. Durch diesen Prozeß sinkt die Stufendichte noch weiter. Da sich aber die bestehenden Inseln sukzessive abbauen müssen damit das Material zu den großen Inseln gelangen kann, ist dieser Prozeß langsamer als die Kristallisation von ungeordnetem Material in der 1. Sekunde nach einem Laserpuls.

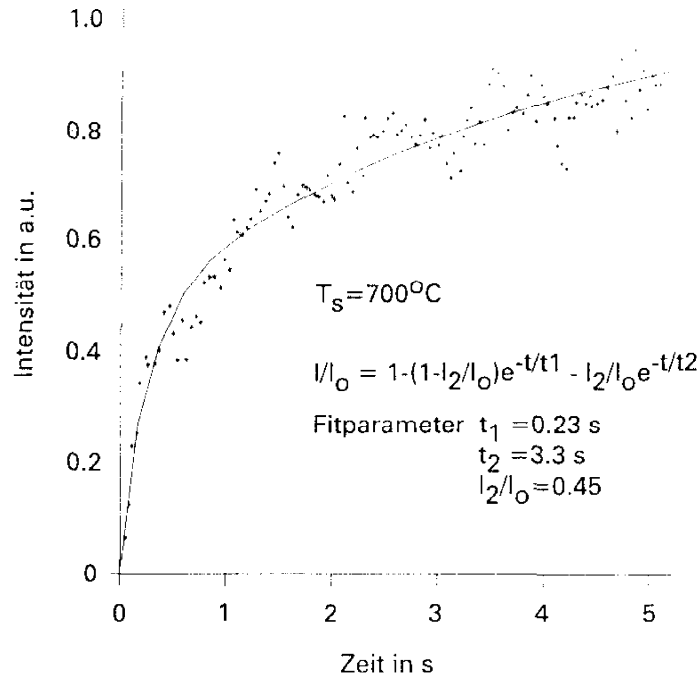


Abbildung 3.1.1.-8 Intensitätsrelaxation während der Ablation mit einer Laserpuls Wiederholfrequenz von 0.2Hz. Für Zeiten größer 1s ist ein ausreichend guter Fit nur mit einer Summe aus 2 Exponentialfunktionen möglich. Nach einem schnellen Anstieg innerhalb der 1. Sekunde nach der Beschichtung mit einem Laserpuls, erfolgt noch eine langsame Erholung der Intensität.

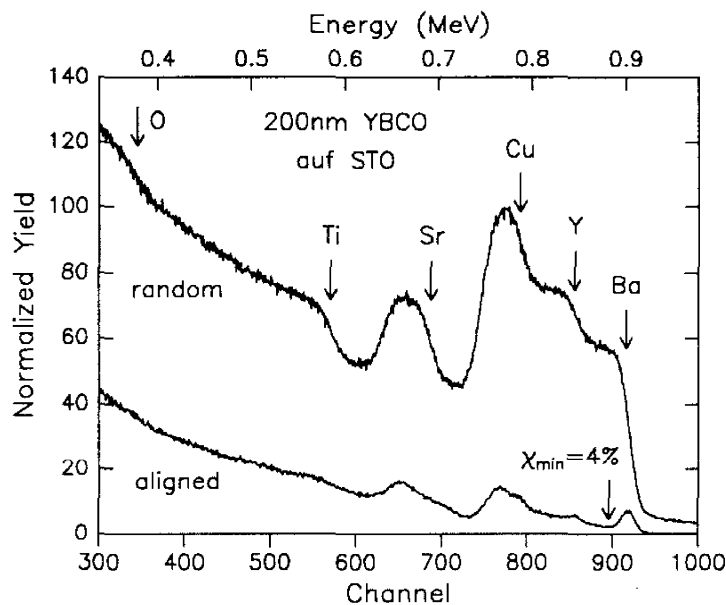


Abbildung 3.1.1.-9 Channeling an einer 200nm dicken YBCO-Schicht auf einem (100)SrTiO₃-Substrat. Das Channeling Minimum Yield beträgt 4%.

Die besten Schichten im Hinblick auf ein hohes T_c von 90K, wurden bei einem Sauerstoffdruck von 0.2mbar hergestellt. Die kristalline Qualität dieser YBCO-Schichten wurde mit Röntgenbeugung und RBS untersucht. In Abbildung 3.1.1.-9 ist das random und aligned RBS-Spektrum einer bei 0.2mbar und 720°C hergestellten YBCO-Schicht auf (100)SrTiO₃ dargestellt. Sie besitzt ein Channeling Minimum Yield von 4%. Die besten Werte für das Minimum Yield wurden an YBCO-Einkristallen mit 3.5% bestimmt. Schichten die bei 0.02mbar aufgewachsen wurden, aber ansonsten unter denselben Bedingungen abgekühlt wurden, zeigen ein deutlich geringeres T_c (mehr als 10K niedriger).

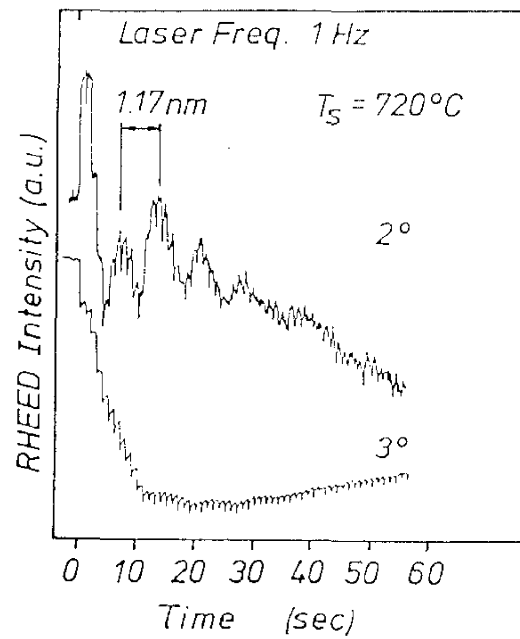
3.1.2. Stufenwachstum auf leicht fehlorientierten SrTiO₃-Oberflächen

Zum Studium der Diffusions- und Migrationsvorgänge wurden YBCO-Schichten auf $\alpha=1.4^\circ$, 2° und 3° aus der (100)-Kristallebene in die (110)-Kristallebene gekippten SrTiO₃-Substraten aufgewachsen. Durch diese kontrollierte Fehlorientierung entstehen im Mittel parallele Stufen entlang der [010]-Richtung. Die Stufenhöhe entspricht der Gitterkonstanten von SrTiO₃ (0.39 nm).

Bei 720°C Substrattemperatur und 0.02mbar wurden YBCO-Schichten ablatiert. Die Projektion des Elektronenstrahles auf die Substratoberfläche wurde parallel zu den Substratstufen ausgerichtet. In Abbildung 3.1.2.-1 a) sind zeitaufgelöste RHEED-Intensitätsmessungen für eine Verkippung von 2° und 3° dargestellt. Bei 2° Fehlorientierung sind noch RHEED-Oszillationen erkennbar, bei 3° sind sie nur noch ganz schwach ausgebildet. Es findet also keine Änderung der Stufendichte während des Wachstums auf 3° fehlorientiertem SrTiO₃ statt. Das läßt sich dadurch erklären, daß das gesamte Material hier an Stufen nuklieren kann und eine Inselbildung auf den schmalen Terrassen nicht mehr stattfindet. Es liegt sogenanntes Stufenwachstum auf 3° in Richtung der (110)-Kristallebene fehlorientierten (100)-SrTiO₃ Substraten vor.

Dieses Model wird durch STM-Abbildungen der resultierenden YBCO-Oberfläche gefestigt. In Abbildung 3.1.2.-1 b) sind STM-Abbildungen dargestellt. Im Fall der 2° Fehlorientierung sind Inseln erkennbar die eine Vorzugsrichtung haben (Vergleich mit Abbildung 3.1.1.-4 b), Substrattemperatur 720 °C). Bei 3° Fehlorientierung sind die Stufen von YBCO genau in Richtung der Substratstufen orientiert. Das Wachstum wird also in diesem Fall vom Substrat vorgegeben. Die Diffusionslänge entspricht daher in erster Näherung der Stufenbreite, die bei 3° Fehlorientierung vorhanden ist. Sie beträgt im Mittel etwa 7.4nm.

a)



b) 2°

3°

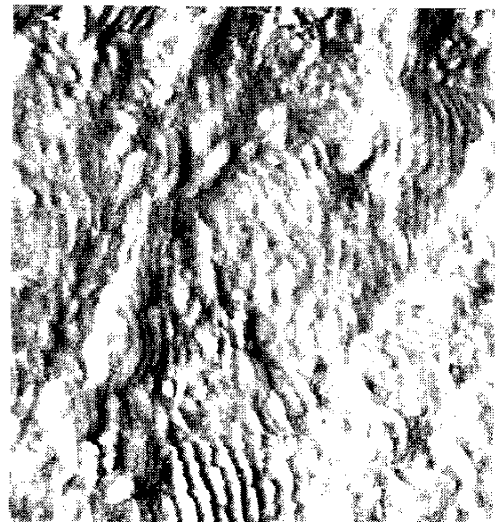
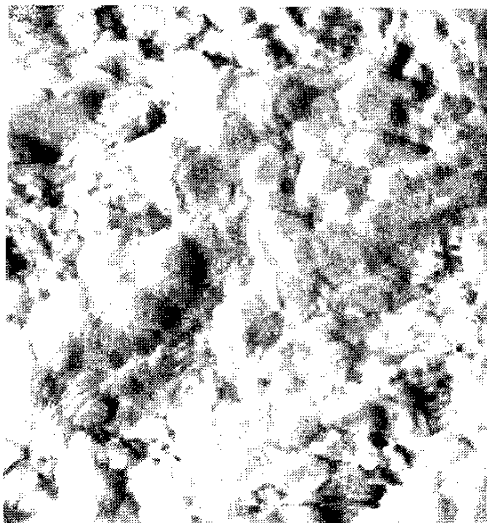


Abbildung 3.1.2.-1 a)

Zeitaufgelöste RHEED-Messungen an 2° und 3° fehlorientierten SrTiO₃-Substraten. Die Projektion des Elektronenstrahles auf die Substratoberfläche ist parallel zu den Stufenkanten. Der Einfallswinkel beträgt etwa 2°.

b)

STM Abbildung der YBCO-Topografie der im Verlauf von a) hergestellten Schichten nach einer Schichtdicke von 40nm. Im Fall der 3° Verkippung sind ausgerichtete Stufen erkennbar.

Um die Keimbildung an den Substratstufen etwas näher zu durchleuchten, wurden noch sehr dünne YBCO-Schichten auf 3° fehlorientierten SrTiO_3 -Substraten bei einem Sauerstoffdruck von 0.2mbar aufgewachsen. Die STM-Ergebnisse sind in der Abbildung 3.1.2.-2 dargestellt. Im Fall eines 2nm (etwa 2 Monolagen) dicken Films sind kleine, langschmale Inselstrukturen, die wie Perlen aneinander gereiht (einige sind in der Abbildung mit einem Pfeil gekennzeichnet) die Substratstufen regelrecht dekorieren, zu finden.

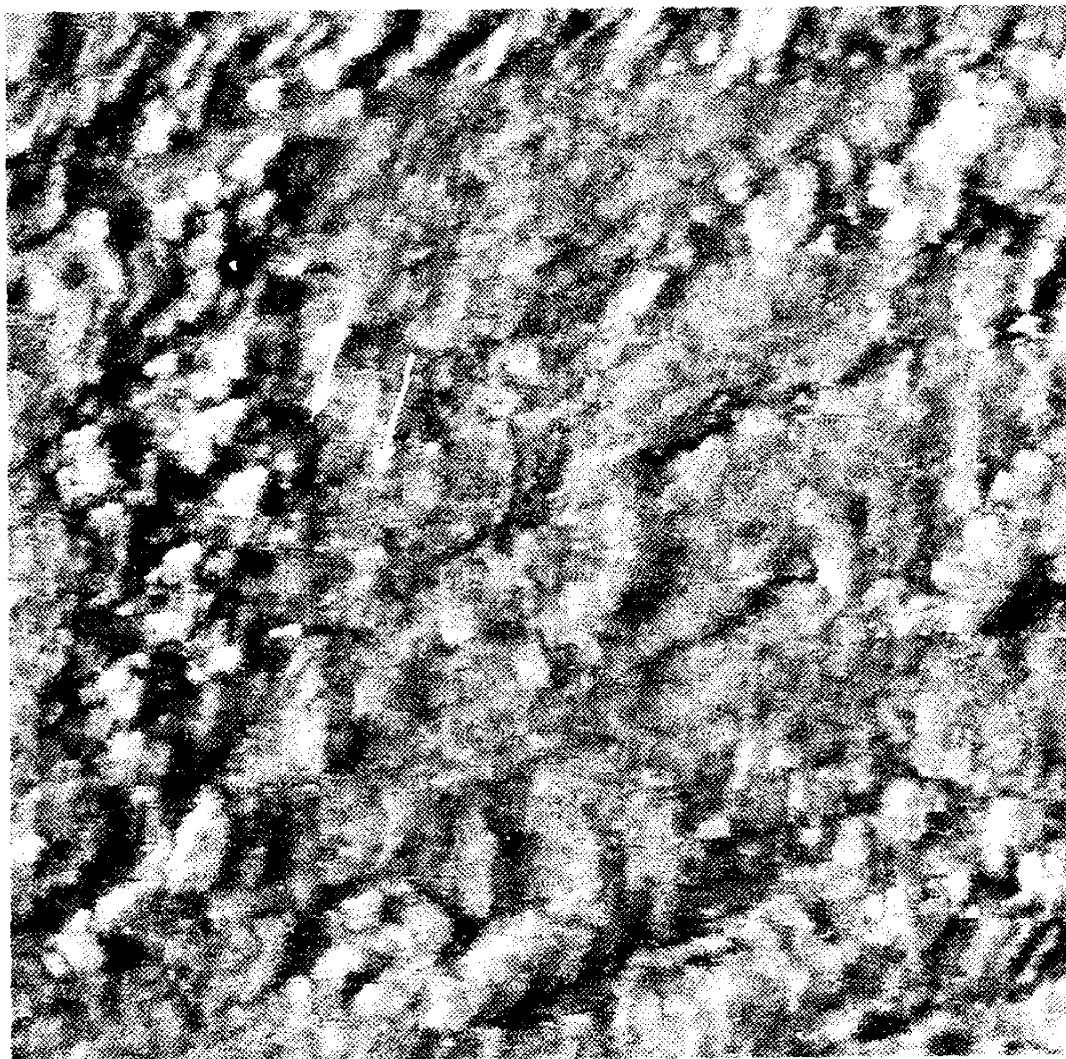


Abbildung 3.1.2.-2 STM einer 2nm dicken YBCO-Schicht auf einer um 3° verkippten SrTiO_3 -Oberfläche. Der Scanbereich beträgt $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Es sind kleine Inseln erkennbar, die die Substratstufen dekorieren (Pfeile).

3.1.3. Bestimmung des Oberflächen-Diffusionskoeffizienten

Die Definition des Diffusionskoeffizienten D [43] für 3-Dimensionen lautet

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{d^2n}{dz^2},$$

worin n die Teilchendichte ist. Im 2-Dimensionalen ist n durch die Flächendichte zu ersetzen. Der Diffusionskoeffizient kann aus mikroskopischen Größen mit Hilfe der obigen Gleichung berechnet werden. Für das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle z^2 \rangle$ in 2 Dimensionen gilt

$$\langle z^2 \rangle = (\langle v^2 \rangle \tau) t,$$

worin τ die mittlere Verschiebungszeit zwischen zwei Stößen und t die Beobachtungsdauer ist. Aus der Definition für das mittlere Verschiebungsquadrat und der Diffusionsgleichung erhält man

$$\langle z^2 \rangle = 2Dt.$$

Vergleicht man nun die Gleichungen für $\langle z^2 \rangle$, so läßt sich der Diffusionskoeffizient D als

$$2D = \langle v^2 \rangle \tau$$

identifizieren. Wendet man die Näherung $\langle v \rangle \tau = L$ für die mittlere freie Weglänge L an, so erhält man

$$2D\tau = L^2.$$

Dies ist eine erste Näherung für die Berechnung des Oberflächendiffusionskoeffizienten aus mikroskopischen Größen, worin L als die Stufenbreite, bei der Stufenwachstum auftritt, und τ mit der Anstiegszeit t_0 der spiegelnd reflektierten Elektronenstrahlintensität aus folgenden Gründen identifiziert werden:

An Nukleationszentren beginnt die Bildung von c-Achsen orientierten YBCO-Inseln aus dem ungeordneten YBCO-Material. Dieser Vorgang ist abgeschlossen, wenn sich die RHEED-Intensität nicht mehr ändert. Läßt man vielleicht

vorhandene zeitbegrenzende Reaktionen außer acht, dann entspricht t_0 näherungsweise gleich der mittleren Stoßzeit τ . Für eine Substrattemperatur von 720°C ist $t_0 = 0.2$ s (siehe Abbildung 3.1.1.-4 a)) und $L=7.4$ nm für eine Fehlorientierung der Substratoberfläche von 3°. Aus $2D\tau=L^2$ kann damit ein Diffusionskoeffizient $D=1.4 \cdot 10^{-12}$ cm²/s berechnet werden.

3.1.4. Hohe Beschichtungsraten

Von technologisch besonderem Interesse sind hohe Beschichtungsraten, da sie eine schnelle Schichtherstellung ermöglichen. Mit der Laserablation sind hohe Beschichtungsraten relativ leicht erzielbar. Es können pro Laserpuls 0.3nm Schichtdicke erreicht werden. Mit einer Laserpuls Wiederholfrequenz von 50Hz, kann damit eine mittlere Beschichtungsrate von 15nm/s erzielt werden. Andererseits liefern die zeitaufgelösten RHEED-Messungen bei vorgegebener Substrattemperatur die maximal anwendbare mittlere Beschichtungsrate. Betrachtet man die Abbildung 3.1.1.-5 a), in der die zeitliche Relaxation der RHEED-Intensitäten dargestellt ist, dann sättigt das RHEED-Signal nach 0.75s bei einer Substrattemperatur von 720°C. Daraus folgt, daß bei 720°C die maximale Wiederholfrequenz der Laserpulse etwa 1.3Hz ist. Die maximale mittlere Beschichtungsrate ist damit $0.14\text{nm} \times 1.3\text{Hz} = 0.18\text{nm/s}$. Um Schichten hoher kristalliner Qualität zu wachsen, sollte daher diese maximale Rate nicht überschritten werden. Versuche haben gezeigt, daß durch Erhöhen der Substrattemperatur und damit der Beweglichkeit und Reaktivität die Beschichtungsrate, in einem kleinen Rahmen noch gesteigert werden kann. Das geht jedoch nur bis knapp an die Zersetzungslinie. Daraus folgt, daß die mit Laserablation erzielbaren, hohen Beschichtungsraten technisch nur nutzbar sind, wenn das Substrat nach jedem Laserpuls so weit verschoben wird, daß die mittlere Beschichtungsrate die für ein gutes Schichtwachstum nötig ist, lokal nicht überschritten wird. Auf diese Art und Weise könnten Bänder oder auch große Flächen unter Anwendung einer geeigneten Verschiebemechanik und Substratheizung beschichtet werden.

3.1.5. In-Plane Relaxation der Gitterkonstante c-Achsen orientierter YBCO-Schichten

Die Fehlanpassung f epitaktischer Schichten gegenüber einem Substrat ist definiert als

$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Schicht}}}{a_{\text{Schicht}}}$$

worin a die Gitterkonstanten von Substrat und Schichtmaterial sind. Zwischen den a -Gitterkonstanten von YBCO und SrTiO_3 beträgt die Fehlanpassung etwa 1% und (100)MgO 7%. Mit RHEED in der hier vorliegenden Anwendung ist es möglich, die zur Oberfläche parallele Gitterkonstante in-situ zeitaufgelöst zu beobachten. Zu diesem Zweck wird ein Schnitt durch das RHEED-Beugungsmuster parallel zur Schattengrenze (das ist parallel zur Substratoberfläche) gelegt. Dieser Linienscan wird mit Hilfe der CCD-Kamera aufgenommen. Mit dieser Methode kann alle 100 ms eine Linie gemessen und abgespeichert werden.

Zur Bestimmung der in-plane Gitterkonstante wird der Abstand zwischen dem (10) und (00) Beugungsstreifen über der Schichtdicke aufgetragen. Dazu wurden die Peaks im Linienscan mit einer Gaußfunktion und einer superponierten Gerade numerisch mit der Methode von Levenberg-Marquardt[44] gefittet. Die Differenz der Peakpositionen liefert schließlich ein Maß für die Gitterkonstante parallel zur Schichtoberfläche. Am Beginn des Schichtwachstums ist das Ergebnis des Fits mit einem großen Fehler behaftet, da die zu fittenden Peaks sehr breit sind und die aus der numerischen Anpassung erhaltenen Peakpositionen variieren. Mit wachsender Schichtdicke werden die Peaks schärfer und die gefitteten Peakpositionen sind dann stabil. Der große Vorteil dieser Methode gegenüber der einfachen manuellen Auswertung der Peakabstände besteht darin, daß durch die relativ hohe Zeitauflösung (etwa 100ms für einen Linienscan) und die automatisierte Peakpositionsbestimmung sehr viele Linienscans ausgewertet werden können. Somit werden die Fehler bei der Bestimmung des Peakabstandes verkleinert.

Der Peakabstand kurz vor Beginn der Beschichtung wird als Eichung der Gitterkonstante verwendet. In Abbildung 3.1.5.-1 a) ist eine 3-dimensionale Darstellung einer derartigen Messung dargestellt. In dieser Abbildung sind alle gemessenen Linienscans über der YBCO-Schichtdicke aufgetragen. Man sieht ganz deutlich wieder die RHEED-Oszillationen und die Modulation der Reflexe

durch die gepulste Deposition von zunächst ungeordnetem YBCO-Material, welches anschließend kristallisiert. In Abbildung 3.1.5.-1 b) ist das Ergebnis der numerischen Bestimmung der Gitterkonstanten aufgetragen. Das starke Rauschen unmittelbar nach dem Start der Ablation kommt von den oben erwähnten Fitungenauigkeiten wegen schwach ausgeprägter Peaks. Nach kurzer Zeit ist die Peakintensität wieder hoch genug und es ist ein stabiler numerischer Fit möglich. Die Gitterkonstante von YBCO relaxiert nach etwa einer Monolage YBCO auf den Bulk Wert.

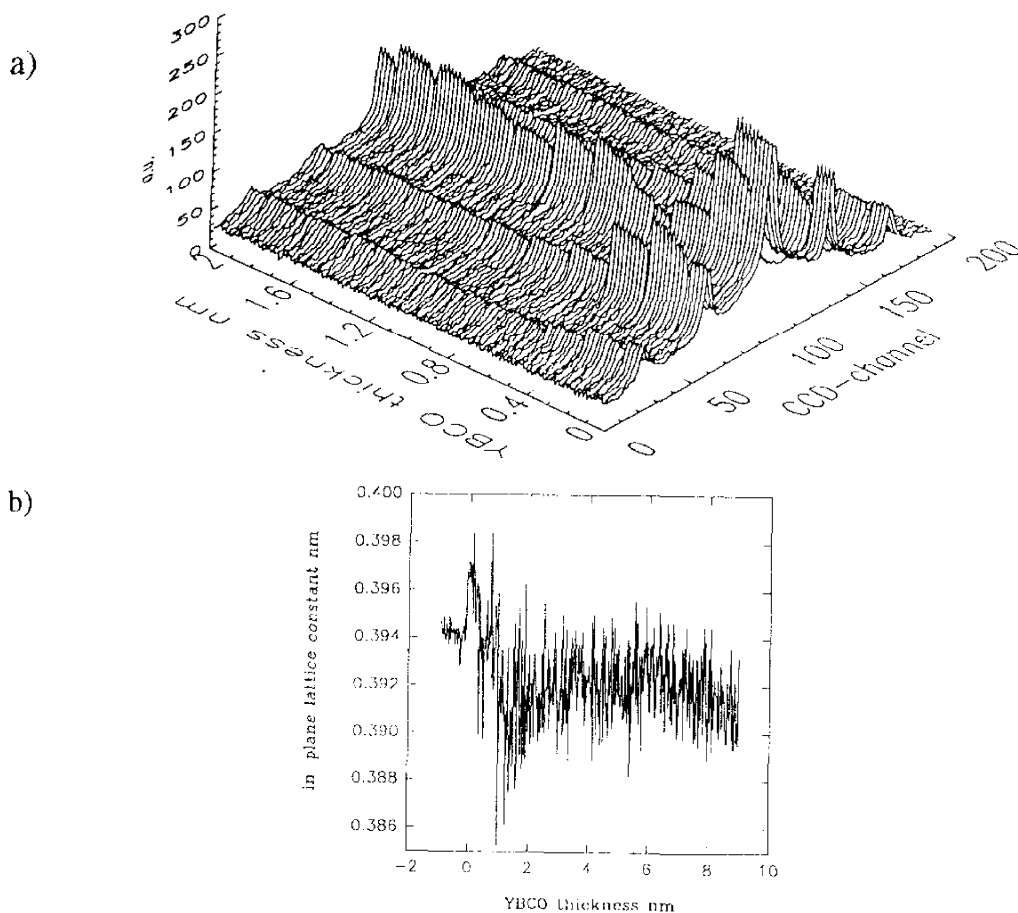


Abbildung 3.1.5.-1 a)

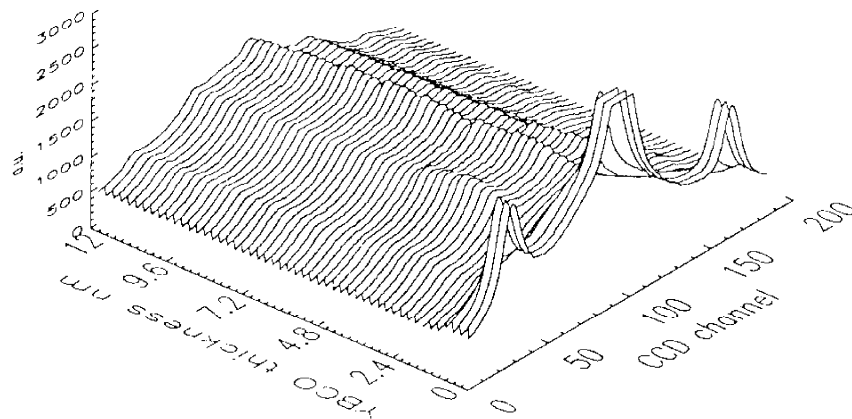
3-dimensionaler Plot der zeitlichen Abfolge der Linienscans alle 100ms über der YBCO-Schichtdicke auf (100)SrTiO₃. Es sind nicht alle Linienschnitte eingezeichnet. Die Modulation durch das gepulst abgeschiedene Material und RHEED-Oszillationen sind erkennenbar.

b)

Berechnete in-plane Gitterkonstante für YBCO auf (100)SrTiO₃. Geeicht wurde die Gitterkonstante am Peakabstand des unbeschichteten SrTiO₃'s unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung.

Ganz anders ist es bei Verwendung von (100)MgO als Substrat. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.1.5.-2 a) b) dargestellt. Es bleibt die Gitterkonstante von YBCO bis zu etwa 5 nm unrelaxiert und besitzt erst ab 8 nm Schichtdicke den Bulkwert von YBCO. Außerdem sind keine RHEED-Oszillationen beobachtbar. Daraus kann man schließen, daß auf diesem Substrat schon zu Beginn des Wachstums ein ausgeprägtes 3-dimensionales Wachstum der YBCO-Schicht stattfindet.

a)



b)

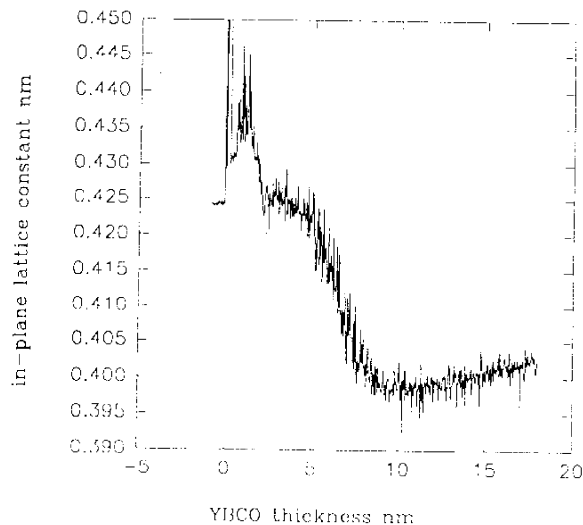


Abbildung 3.1.5.-2 a)

3-dimensionaler Plot der zeitlichen Abfolge der Linienscans alle 100ms über der YBCO-Schichtdicke auf (100)MgO. Es sind nicht alle Linienschnitte eingezeichnet.

b)

Berechnete in-plane Gitterkonstante für YBCO auf (100)MgO. Die Eichung des Peakabstandes wurde vor Beginn der Beschichtung am ungeschichteten MgO unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung durchgeführt.

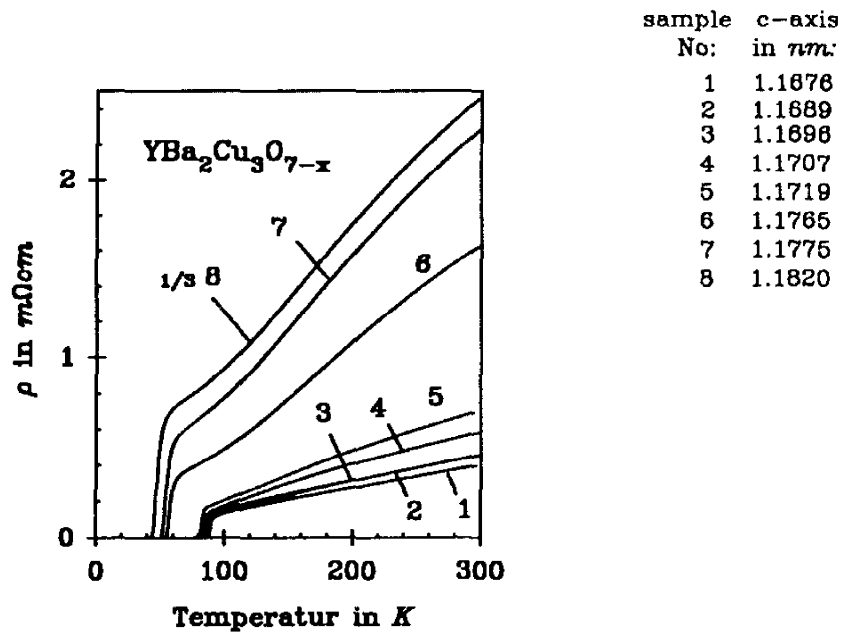
3.2. Elektrische Eigenschaften der c-Achsen orientierten $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten

3.2.1. Sauerstoffdefizitäres $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf $(100)\text{SrTiO}_3$

Der spezifische Widerstand wurde zerstörungsfrei mit der Vierpunktmethode bestimmt. Zur Optimierung bestimmter Ablationsparameter wie der Substrattemperatur, des Sauerstoffdruckes und des Target-Substratabstandes wird unmittelbar nach der Herstellung die $R(T)$ -Kurve aufgenommen. Aus diesen Kurven wird die Übergangsbreite und der spezifische Widerstand bei 100K und 300K entnommen. Danach werden die Ablationsparameter im Hinblick auf eine verbesserte und optimale Schichtqualität nachgestellt.

In dieser Arbeit wurde der Sauerstoffgehalt in-situ gezielt während des Abkühlvorganges eingestellt. Die bisher in der Literatur verwendeten ex-situ Annealprozesse zur Einstellung bestimmter Sauerstoffdefizite sind nur unter großem Aufwand möglich. Die YBCO-Schicht muß bei diesen Verfahren in einem Hohlraum eines YBCO-Sinterkörpers annealed werden. Das in dieser Arbeit entwickelte in-situ Verfahren macht es möglich, YBCO-Schichten sehr schnell mit ganz bestimmten und über die Schicht homogenen Sauerstoffdefiziten herzustellen. Das Verfahren läuft folgendermaßen ab: Die Ablationsparameter werden während des Wachstums der YBCO-Schichten nicht verändert, damit die kristalline Schichtqualität der verschiedenen Schichten gleich ist. Um den Sauerstoffgehalt zu variieren, wird nach Beenden des Ablationsvorganges (deponierte Schichtdicke typischerweise 200nm), ein konstanter Sauerstoffdruck zwischen 4 und 1000mbar eingestellt und dann abgekühlt. Abhängig von diesem Sauerstoffdruck stellt sich dann die Sauerstoffbeladung der YBCO-Schicht ein. Die Sauerstoffstöchiometrie wird aus der Länge der c-Achse, des T_c 's und einer absoluten Meßmethode, mit resonanter RBS (RRBS) bestimmt. Die c-Achsen der vollständig beladenen Schichten sind, im Vergleich zu den im Bulk Material gefundenen Längen, zu groß (Abbildung 3.2.1.-1 b)). In Abbildung 3.2.1.-1 a) sind die $R(T)$ -Charakteristiken einiger sauerstoffdefizitärer YBCO-Schichten dargestellt. Die Übergangsbreite ist zu kleineren Sauerstoffgehalten hin nur wenig verbreitert. Bei T_c 's unterhalb von 70K tritt immer mehr der halbleitende Charakter hervor.

a)



b)

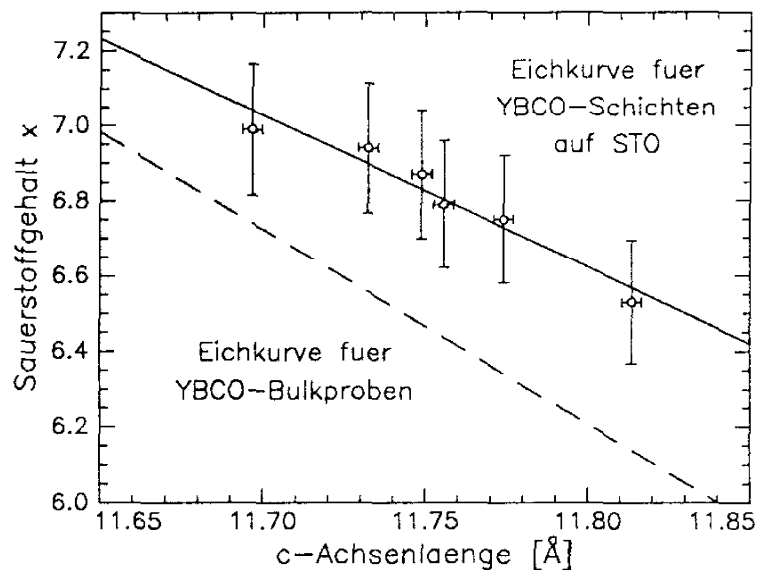


Abbildung 3.2.1.-1 a)
b)

R(T)-Kurven von sauerstoffdefizitären YBCO-Schichten[37]. c-Achsenlänge in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, gemessen mit resonanter RBS (RRBS) (Meßpunkte mit Fehlerbalken) und lineare Regression durch die RRBS-Meßdaten (durchgezogene Linie) verglichen mit Literaturdaten für bulk YBCO (gestrichelte Linie)[45],[46],[47],[48]. Die durch Vergleich der an den Schichten gemessenen c-Achsenlängen und T_c -Werten mit den bulk YBCO Literaturdaten erhaltenen Sauerstoffdefizite, liegen in einem Band das aus dem unteren Ende der RRBS-Fehlerbalken und den RRBS-Meßpunkten begrenzt wird[37].

3.2.2. Oberflächenimpedanz von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf (100)MgO

In Abbildung 3.2.2.-1 a) ist eine temperaturabhängige Oberflächenimpedanzmessung bei einer Frequenz von 87GHz dargestellt. Die Schichtdicke betrug 250nm. Die Eindringtiefe des elektrischen Feldes ist größer als die Schichtdicke, daher liefert auch das Substrat einen Beitrag zu den Verlusten und erhöht den Oberflächenwiderstand R_{eff} . In Abbildung 3.2.2.-1 b) ist der Oberflächenwiderstand um diesen zusätzlichen Verlust bereinigt.

Bei bekannter Schichtdicke, kann der Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.2.2.-1 c) dargestellt. Die Homogenität der Leitfähigkeit der Schicht wird beim Wechsel der Schwingungsmode im Hohlraumresonator beobachtet. Die hier dargestellte Schicht ist homogen, da die Kurventeile in Abbildung 3.2.2.-1 a) stetig ineinander übergehen. In Abbildung 3.2.2.-1 b) ist zusätzlich der Oberflächenwiderstand von Cu eingezeichnet, unterhalb von 80K besitzt YBCO den kleineren Oberflächenwiderstand. Bei 77K liegt der Oberflächenwiderstand von YBCO bis zu Frequenzen von 100 GHz unter dem von Cu.

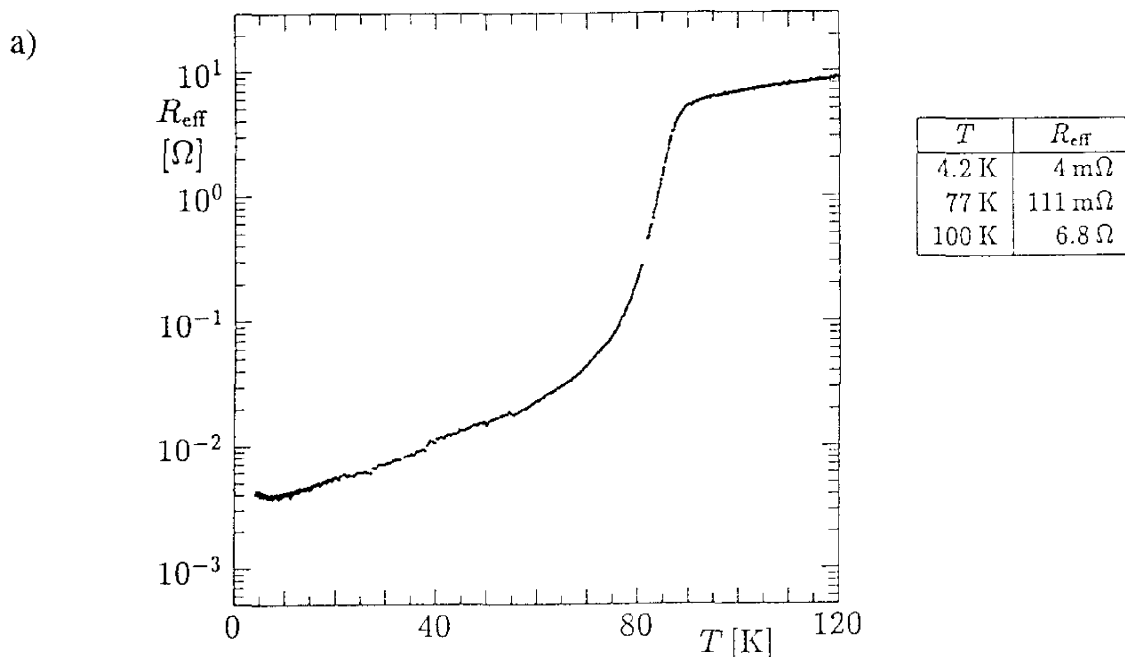
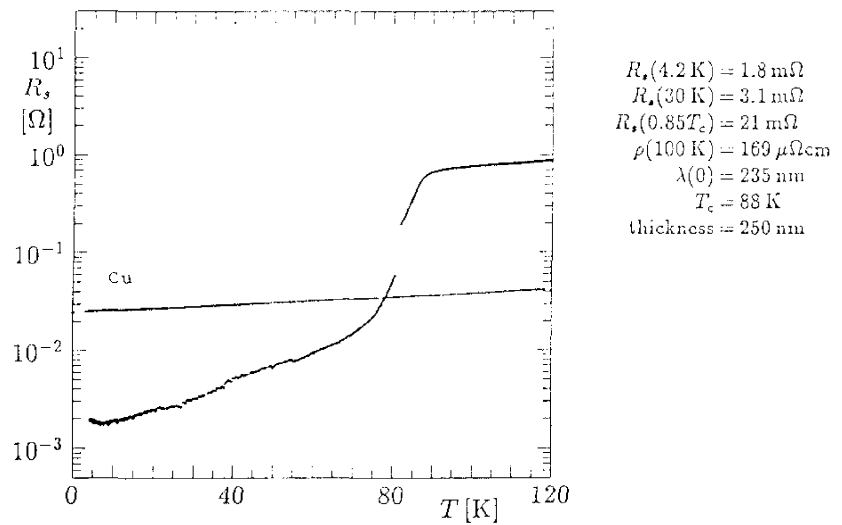


Abbildung 3.2.2.-1 a)

Temperaturabhängiger Oberflächenwiderstand. Die kleine Lücke in der Meßkurve stammt vom Umschalten der Schwingungs-mode im Resonator. Ein stetiger Übergang läßt auf eine lateral elektrisch homogene Schicht schließen. Alle Messungen wurden bei einer Mikrowellenfrequenz von 87GHz durchgeführt.

b)



c)

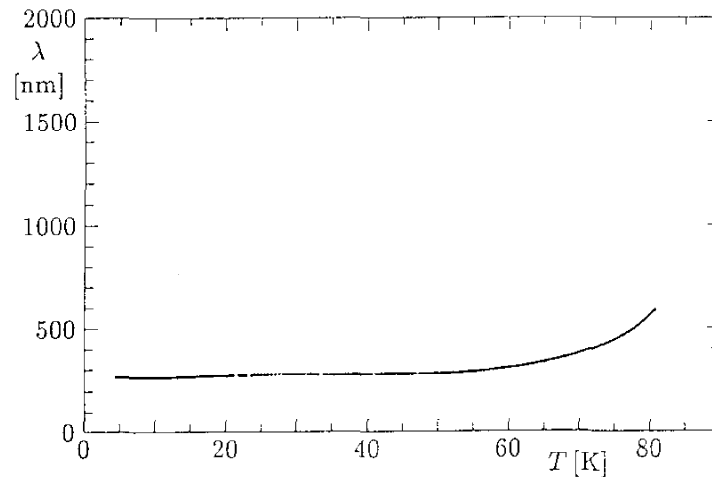


Abbildung 3.2.2.-1 b)

Effektiver Oberflächenwiderstand (Schichtstärke von 250nm wurde berücksichtigt). Der Oberflächenwiderstand wurde nun um die Verluste bereinigt, die durch die zur Schichtdicke vergleichbare Eindringtiefe der EM-Welle entstehen. Die nun auftretende Unstetigkeit ist nur künstlicher Art und kommt von der großen Änderung der Eindringtiefe in diesem Temperaturbereich.

c) Temperaturabhängige Eindringtiefe der EM-Welle.

Um den Einfluß des Sauerstoffdruckes während des Ablationsvorganges und der Stöchiometrie zu untersuchen, wurden 3 YBCO-Schichten bei 0.7mbar, 0.5mbar und 0.2 mbar hergestellt. Alle weiteren Parameter wurden konstant gehalten. Die Stöchiometrie der Schichten wurde mit RBS gemessen (siehe Abbildung 3.2.2.-2)), der Fehler für jede Metallkomponente beträgt $\pm 1\%$. Mit fallendem Sauerstoffdruck sinkt der Cu-Gehalt, der Y-Gehalt bleibt nahezu gleich und der

Ba-Gehalt steigt. Bei einem Sauerstoffdruck von 0.2mbar befindet sich die Zusammensetzung optimal nahe an der idealen Zusammensetzung. Der zur optimalen Stöchiometrie korrespondierende temperaturabhängige Oberflächenwiderstand ist in Abbildung 3.2.2.-1 dargestellt. Die Oberflächenwiderstände der Schichten, deren Zusammensetzung weiter von der idealen Stöchiometrie entfernt ist, sind nicht dargestellt. Sie besitzen aber alle einen höheren Wert. Es gibt also einen optimalen Sauerstoffdruck (0.2mbar), bei dem die Stöchiometrie des Schichtmaterials am nächsten zur idealen 1-2-3 Stöchiometrie liegt. Dieselbe Tendenz zeigen auch die mit der 4-Punkt Methode resistiv gemessen $R(T)$ -Kurven (nicht dargestellt).

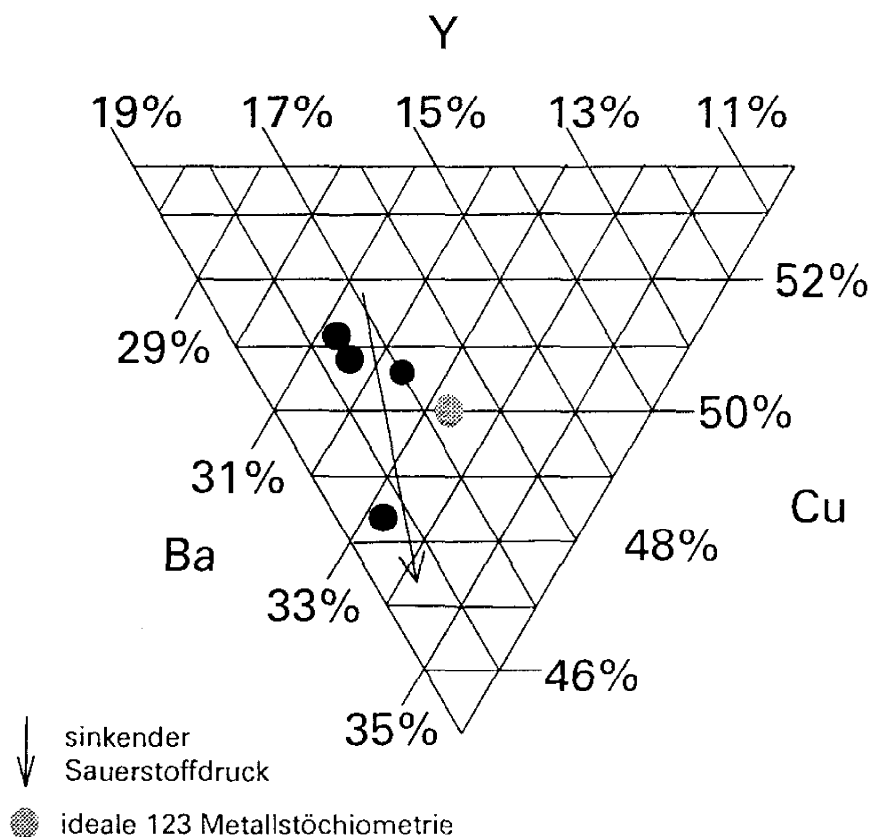


Abbildung 3.2.2.-2 Stöchiometrie der YBCO-Schichten, ablatiert bei verschiedenen Sauerstoffdrücken, gemessen mit RBS. Die Meßfehler für jede Metallkomponente beträgt $\pm 1\%$. Optimale Stöchiometrie wird bei einem Sauerstoffdruck von 0.2mbar während der Ablation erreicht.

3.3. STM-Abbildung der YBCO-Oberfläche auf (305)SrTiO₃-Substraten

Auf (110)SrTiO₃-Substraten können YBCO-Schichten gewachsen werden, deren c-Achse parallel zur Substratoberfläche liegt[49],[50]. Eine konkurrierende Wachstumsrichtung ist die (103)Schichtorientierung bei der die c-Achse einen Winkel von 45° mit der Substratoberfläche einnimmt. Auf (305)SrTiO₃-Substraten nimmt die c-Achse einen Winkel von 59° mit der Oberfläche ein. Auf diesen Substratschnitten wurden keine RHEED-Oszillationen beobachtet. Es findet Nukleation an sehr dicht beeinanderliegenden Stellen statt. In Abbildung 3.3.-1 ist der (305)Substratschnitt noch einmal veranschaulicht[51].

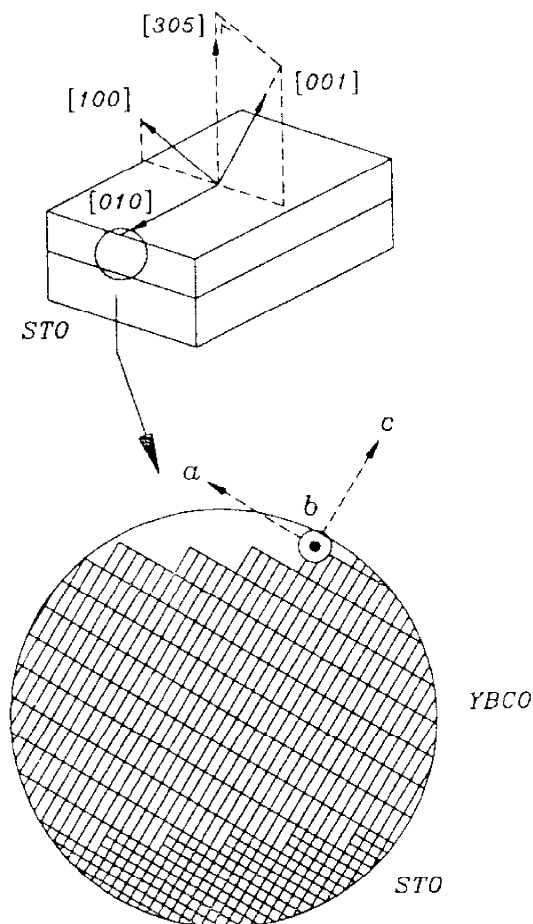
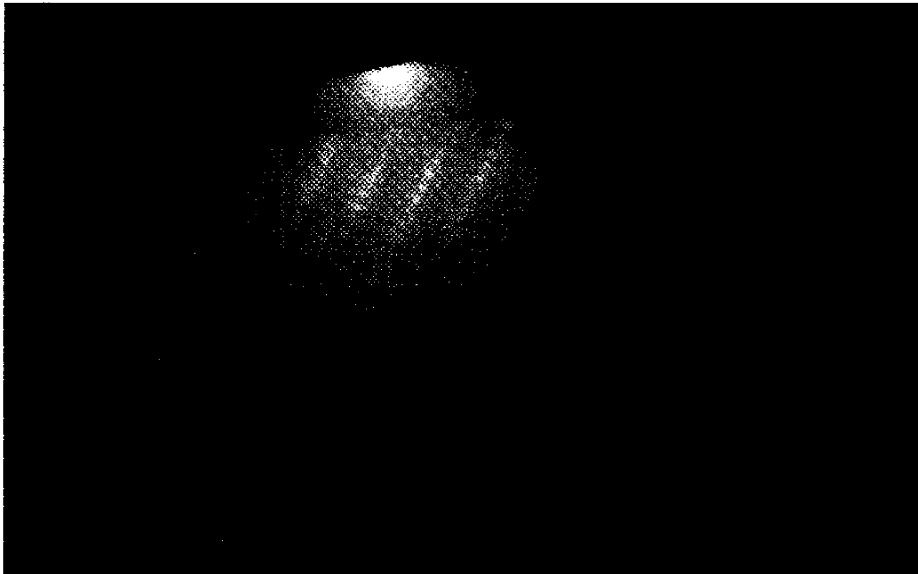


Abbildung 3.3.-1 Darstellung der (305)SrTiO₃-Oberfläche und der entsprechenden Schichtorientierungen der YBCO-Schicht (nach [51]).

a)



b)



Abbildung 3.3.-2 a) RHEED-Beugungsbild einer (305)SrTiO₃-Oberfläche. Die Projektion des Elektronenstrahles auf die Substratoberfläche liegt parallel zur [100]Richtung. Das Punktemuster läßt auf eine raue Oberfläche, die durch Durchstrahlungsbeugung verursacht wird, schließen.

 b) STM-Abbildung der entstandenen YBCO-Oberfläche. Scannbereich beträgt 500x500nm

In Abbildung 3.3.-2 a) ist das RHEED-Beugungsbild einer (305)SrTiO₃-Oberfläche mit YBCO-Schicht dargestellt. Die Projektion des streifend einfallenden Elektronenstrahles liegt dabei in [100]-Richtung. Es sind keine RHEED-Streifen zu erkennen, sie sind in getrennte Reflexe aufgelöst. Dies läßt auf Durchstrahlungsbeugung aufgrund großer Rauigkeit der Oberfläche schließen. Die STM-Aufnahmen in Abbildung 3.3.-2 b) festigen wiederum diese Vorstellung. Eine Gerade, die durch die Beugungsreflexe gelegt wird, nimmt zur Oberfläche -im Beugungsbild als Schattenkante zu erkennen- einen Winkel von 59° ein. Dieser Wert stimmt genau mit dem Winkel der Substratfehlorientierung gegenüber der (100)Gitterebene überein. Diese große Fehlorientierung dieses Substrates hat somit eine Verkippung der Schichtorientierung zur Folge. In Tunnelkontakten könnten diese Substratschnitte einen Tunnelkontakt in a/b-Richtung (größere Kohärenzlänge im Vergleich zur c-Richtung) technisch ermöglichen.

3.4. Laserablation homoepitaktischer SrTiO₃-Schichten

3.4.1. Laserpulsmodulierte RHEED-Oszillationen

Homoeptitaktische SrTiO₃-Schichten können mit Laserablation ebenfalls hergestellt werden. Sie können als Pufferschicht verwendet werden, um Oberflächen-defekte zu vergraben die durch den Poliervorgang entstanden sind, oder aber auch als isolierende, dielektrische Zwischenschichten dienen. Diese liegen dann z.B. zwischen der Gate-Elektrode und der supraleitenden YBCO-Schicht in Feldeffekttransistoren[52],[53]. Auch während der Ablation dieser Schichten wurde der Wachstumsvorgang in-situ mit RHEED beobachtet. Dabei betragen der Sauerstoffdruck 10⁻⁴mbar und die Substrattemperatur 680°C. Da bei diesem System mit sehr geringem Sauerstoffdruck während der Ablation gearbeitet wird, findet kaum Streuung der Elektronen am umgebenden Gas statt. Mit jedem Laserpuls werden 0.16nm SrTiO₃-Material abgeschieden. Das Ergebnis der zeitaufgelösten RHEED-Messung ist in Abbildung 3.4.1.-1 dargestellt. Die einzelnen RHEED-Oszillationen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Sie sind wieder, ähnlich wie bei YBCO, mit der Laserpuls Wiederholfrequenz moduliert. Das Lage-für-Lage Wachstum manifestiert sich wieder in RHEED-Oszillationen. Aufgrund der Diskretisierung des zeitlichen Verlaufes der Oszillationen, kann durch Abzählen der Laserpulse eine Schichtdicke von etwa 0.4nm einer vollständigen RHEED-Oszillationsperiode zugeordnet werden.

Wie im Fall von YBCO, findet auch bei der Laserablation von SrTiO₃ die gepulste Abscheidung von ungeordnetem SrTiO_x-Material statt. Die Abschei-

dung des ungeordneten Materiales, die anschließende Diffusion, Reaktion und schließlich Kristallisation führen wieder dazu, daß mit jedem Laserpuls die spiegelnd reflektierte Elektronenstrahlintensität sofort abnimmt (mit der verwendeten CCD-Kamera nicht mehr auflösbar) und dann aber wieder exponentiell ansteigt und sättigt. Es genügen 2.5 Laserpulse, um eine Monolage SrTiO_3 auf der Substratoberfläche abzuschneiden. In der Abbildung 3.4.1.-1 sind zur Verdeutlichung die Maxima der RHEED-Oszillationen mit Pfeilen gekennzeichnet.

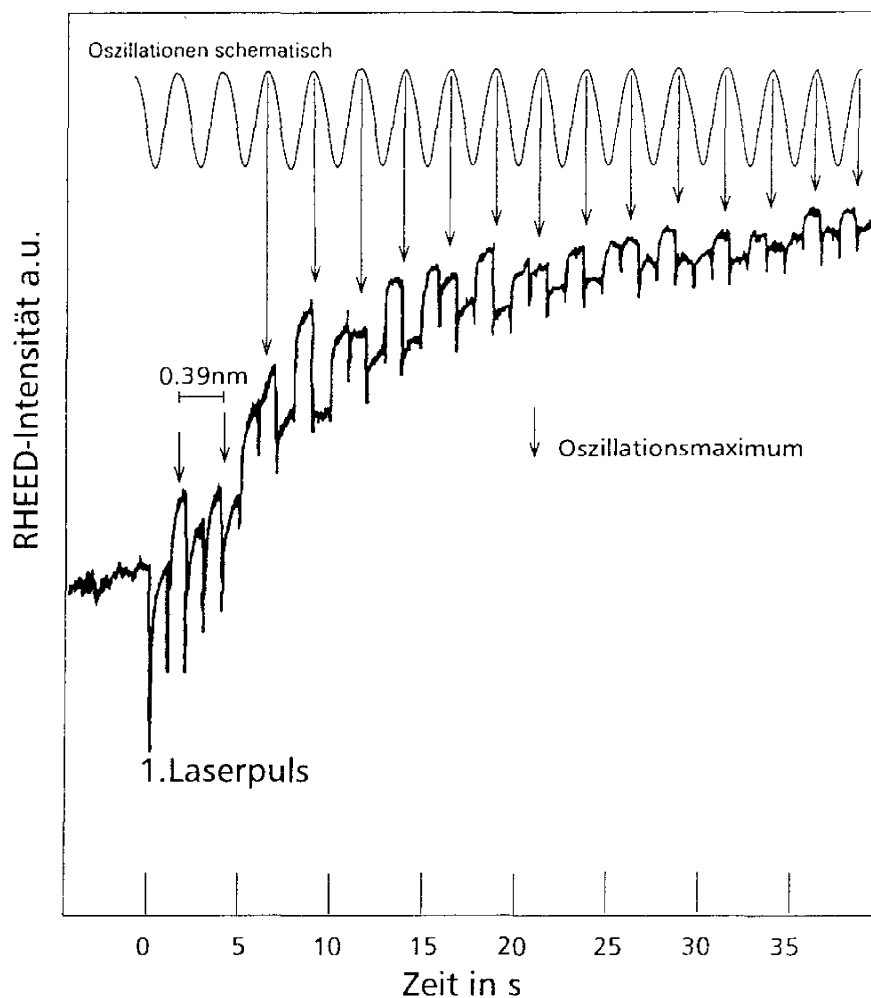


Abbildung 3.4.1.-1 Zeitaufgelöste Messung der spiegelnd reflektierten Elektronenstrahlintensität während homoepitaktischer SrTiO_3 Ablation. Der Sauerstoffdruck beträgt 10^{-4} mbar, die Substrattemperatur 680°C und die Laserpuls Wiederholfrequenz 1Hz. Die Oszillationsmaxima sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Es sind etwa 2.5 Laserpulse nötig, um eine 0.39nm dicke Monolage aufzubringen.

Die abwechselnd auftretenden Doppel- und Einzel-Peaks kommen daher, daß eine nicht ganzzahlige Anzahl von Laserpulsen eine Oszillationsperiode erzeugen. Wird mit einem Laserpuls gerade so viel Material deponiert, daß damit genau das Oszillationsmaximum erreicht wird, kommt nur ein einzelner Peak zustande. Deponiert ein Laserpuls soviel Material, daß nur etwa $3/4$ des Oszillationsmaximums erreicht wird und mit dem darauf folgenden Puls das Maximum schon überschritten wird, dann entstehen die in der Abbildung deutlich erkennbaren Doppel-Peaks. Im Oszillationsminimum wird die Intensität wieder durch das ungeordnete SrTiO_x -Material nicht so stark moduliert, da dort die Stufendichte ohnehin schon einen großen Anteil des Elektronenstrahles diffus streut.

3.4.2. Charakterisierung durch Channeling

Die kristalline Qualität der homoepitaktischen SrTiO_3 -Schichten wurde mit Channeling und XRD näher untersucht. Das Channeling wurde mit 1 MeV He^{2+} -Ionen durchgeführt. In Abbildung 3.4.2.-1 ist ein Ausschnitt aus dem random und aligned Spektrum einer 50 nm dicken homoepitaktisch gewachsenen SrTiO_3 -Schicht dargestellt. Die abgerundete Kante im random Spektrum bei hohen Kanalnummern, also niedrigem Energieverlust, wird durch das Sr an der Oberfläche erzeugt, die drauf folgende Kante ist dem Ti an der Oberfläche zuzuordnen. Nicht abgebildet ist die Sauerstoffkante, die bei noch größerem Energieverlust auftritt. Im aligned Spektrum ist nun zwischen den beiden Oberflächenpeaks des Ti und Sr (bei Kanal 815) ein kleiner Peak zu erkennen. Er wird durch das Dechanneling an der defekten Grenzschicht zwischen dem Substrat und der homoepitaktisch aufgewachsenen Schicht erzeugt. Die Oberfläche wird in Channeling-Messungen immer durch den Oberflächenpeak verdeckt. Er enthält zwar Informationen über die Qualität der Oberfläche, ist aber schwer auswertbar. Durch die homoepitaktische Schicht wird nun die Oberfläche des Substrates in den Bulk hinein verschoben. Bei niedrigem Dechanneling, so wie es für die hier dargestellten Schichten der Fall ist, können nun die Grenzflächendefekte mit Channeling direkt detektiert werden. Alle SrTiO_3 -Schichten besitzen keine Droplets. Dies könnte durch die Verwendung eines einkristallinen Targets kommen. Das Minimum Yield im Substrat beträgt 2.4% und sinkt in der homoepitaktisch aufgewachsenen Schicht auf 1.6% . Es kann also dadurch eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität von SrTiO_3 durch das aufwachsen einer homoepitaktischen Pufferschicht erreicht werden. Bei der MBE von GaAs wird diese Möglichkeit, das Substrat zu verbessern, routinemäßig eingesetzt.

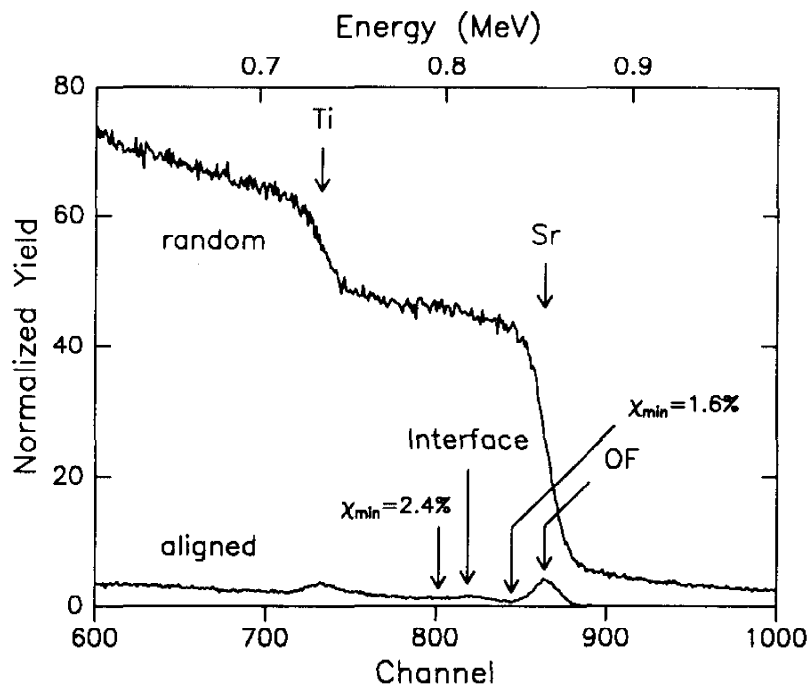


Abbildung 3.4.2.-1 Channeling Spektrum an einer 50 nm dicken homoepitaktischen SrTiO_3 -Schicht auf einem (100) SrTiO_3 -Substrat. Das Minimum Yield verbessert sich von 2.4% auf 1.6%. Die am Interface auftretenden Defekte sind als schwacher Peak zwischen dem Ti- und Sr-Oberflächenpeak im aligned Spektrum zu erkennen.

3.5. Laserablation von $(Y_2O_3)ZrO_2$ auf (100)Si-Substraten mit natürlicher SiO_2 -Schicht

3.5.1. RHEED-Untersuchung während des Wachstums

Puffer Schichten zwischen YBCO und einigen Substratmaterialien sind für die technische Anwendung von großer Bedeutung, da sie unerwünschte Reaktionen verhindern. Die Laserablation bietet für die in-situ Beschichtung mit mehreren verschiedenen Materialien, d.h. zuerst Puffer-Schicht, dann -ohne das Vakuum zu brechen- in einem zweiten Schritt YBCO, beste Voraussetzungen. Hier wird nun YSZ auf ein Si-Substrat ohne vorhergehender Entfernung des natürlichen Oxides ablatiert. Mit Hilfe von RHEED kann der Aufwuchsprozeß beobachtet werden. Die Prozessparameter sind 800°C Substrattemperatur und 2×10^{-4} mbar molekularer Sauerstoffdruck während des gesamten Prozesses. Diese Parameter wurden im Hinblick auf ein kleines Minimum Yield experimentell ermittelt.

In Abbildung 3.5.1.-1 sind RHEED-Beugungsmuster dargestellt, die während des YSZ Wachstums aufgenommen wurden. Bild 3.5.1.-1 a) zeigt das Bild unmittelbar vor Beginn des Beschichtungsprozesses. Die natürliche Oxidschicht erzeugt den diffus gestreuten Elektronenhintergrund. Eine Si-Oberfläche, die vorher mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure abgeätzt wurde, zeigt im Gegensatz dazu ein brillantes Beugungsmuster.

Nach der Deposition von etwa 1nm ist das Beugungsbild vollkommen diffus. Nach etwa 2nm entwickeln sich sehr breite Beugungsstreifen, wie in der Aufnahme von Abbildung 3.5.1.-1 b) zu erkennen ist. Mit zunehmender YSZ-Schichtdicke werden die Beugungsstreifen deutlich. Ihre Intensität steigt bei gleichzeitig abnehmender Peakbreite. In Abbildung 3.5.1.-1 e) mußte sogar die Elektronenintensität verringert werden, da dort das Beugungsmuster schon so intensiv geworden ist und der CCD-Sensor sättigte. Diese RHEED-Messungen zeigen auch sofort, daß die YSZ-Schicht epitaktisch auf das Si aufgewächst. Das gleichmäßige Streifenmuster deutet außerdem auf ein glattes Schichtwachstum hin. Die Modulation des RHEED-Signales ist nur ganz schwach, da die pro Laserpuls abgeschiedene Schichtdicke YSZ nur 0.02nm bis 0.023nm beträgt. Diese geringe Schichtdicke stammt vermutlich daher, daß sich das YSZ erst bei sehr hohen Temperaturen merklich ablatiert und diese Bedingungen wahrscheinlich nur in einem kleinen Bereich der bestrahlten Targetoberfläche erreicht werden. Eine lichtmikroskopische Untersuchung zeigt auch, daß die Schichtoberfläche optisch glatt ist und sogar die bei der Laserablation von YBCO auftretenden 'Droplets' fehlen.

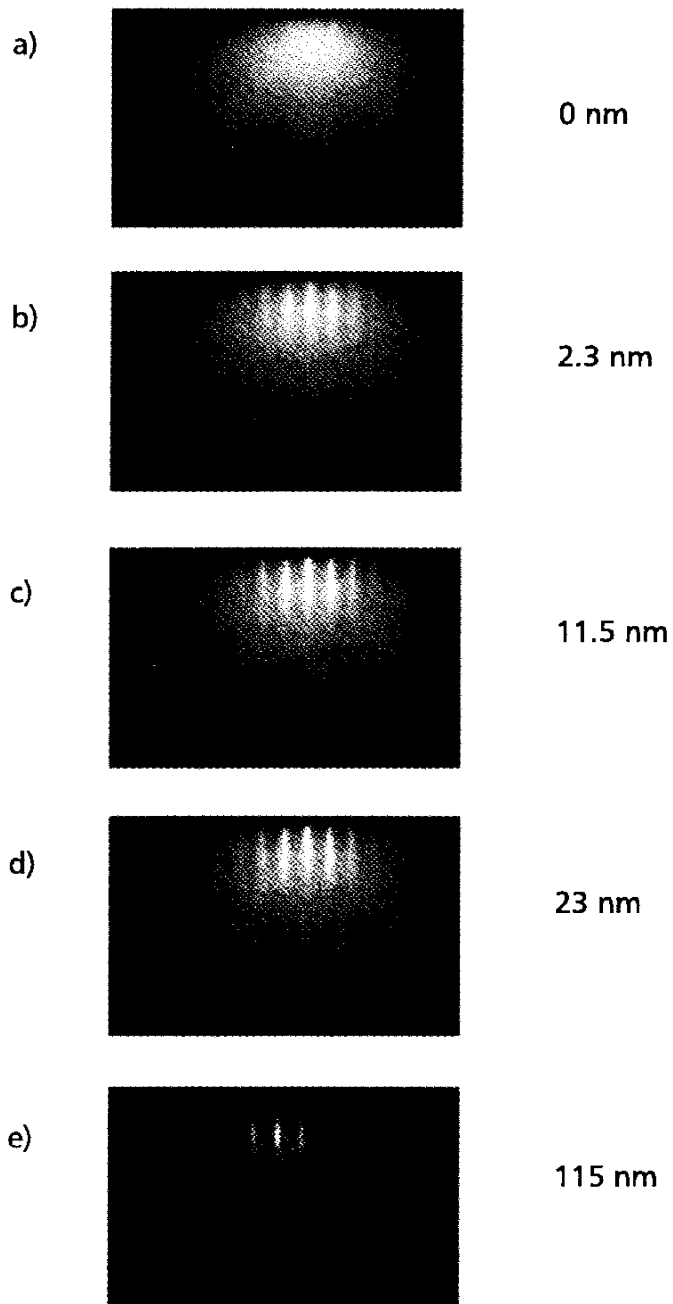


Abbildung 3.5.1.-1 a-e) RHEED nach verschiedenen Schichtdicken während des Wachstums von YSZ auf (100)Si mit natürlicher SiO_2 -Schicht. Mit wachsender YSZ-Schichtdicke werden die Beugungsstreifen immer schärfer. In Bild e) mußte wegen Sättigung des CCD-Sensors die primäre Elektronenstrahlintensität verringert werden.

Die Gitterkonstanten von YSZ und Si betragen 0.514 nm bzw. 0.5431 nm. Die Peakabstände sollten sich daher mit wachsender YSZ-Schichtdicke vergrößern. In Abbildung 3.5.1.-2 ist das Ergebnis dargestellt. Die Gitterkonstante ist im gesamten dargestellten Bereich konstant. Aussagen für Schichtdicken von weniger als 0.5nm sind aufgrund des stark verrauschten Bereiches nicht zu machen. Diese Messungen zeigen jedoch, daß die Gitterkonstante von YSZ schon bei sehr geringen Schichtdicken, die kleiner als 0.5nm sind, relaxiert sein muß.

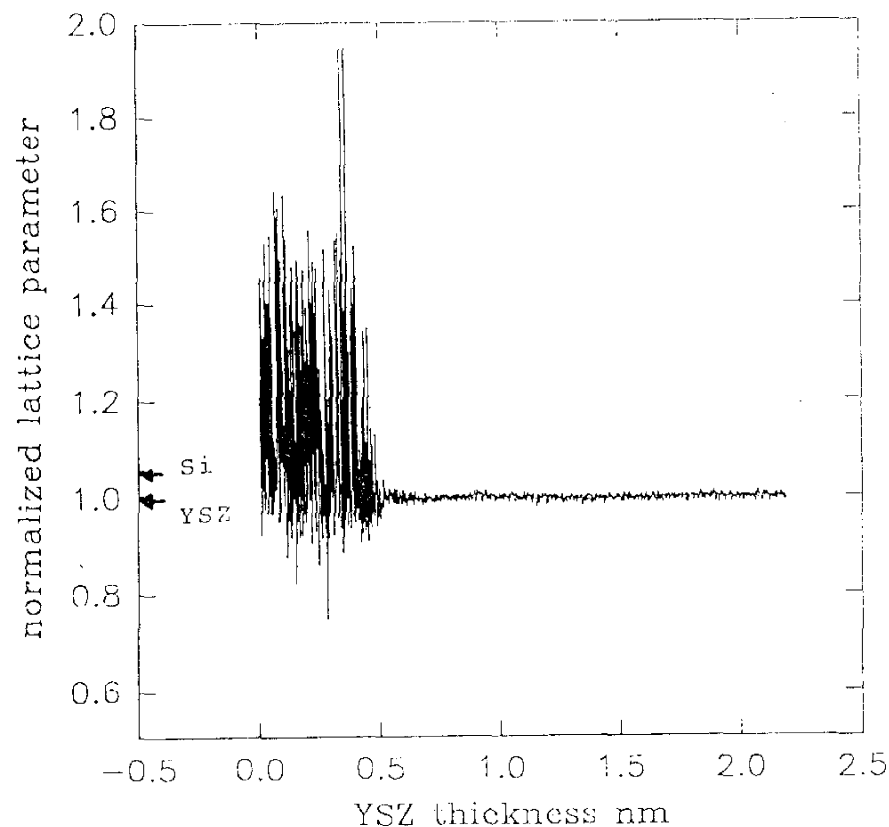
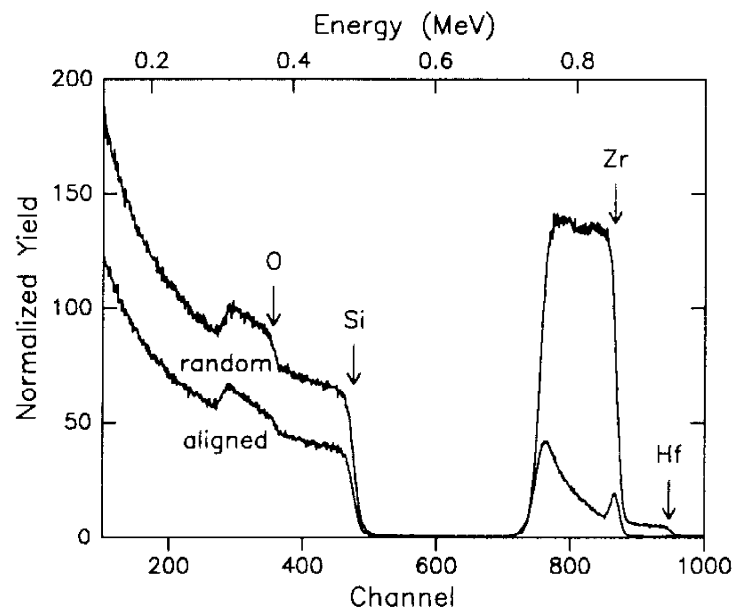


Abbildung 3.5.1.-2 Die auf die in-plane Gitterkonstante von YSZ normierte Gitterkonstante als Funktion der YSZ Schichtdicke.

3.5.2. Charakterisierung durch Channeling

An den YSZ-Schichten wurden anschließend Channeling Messungen (He^{2+} -Ionen Energie 1 MeV, [100]-Richtung) durchgeführt, um die strukturelle Qualität der Schichten zu untersuchen (siehe Abbildung 3.5.2.-1).

a)



b)

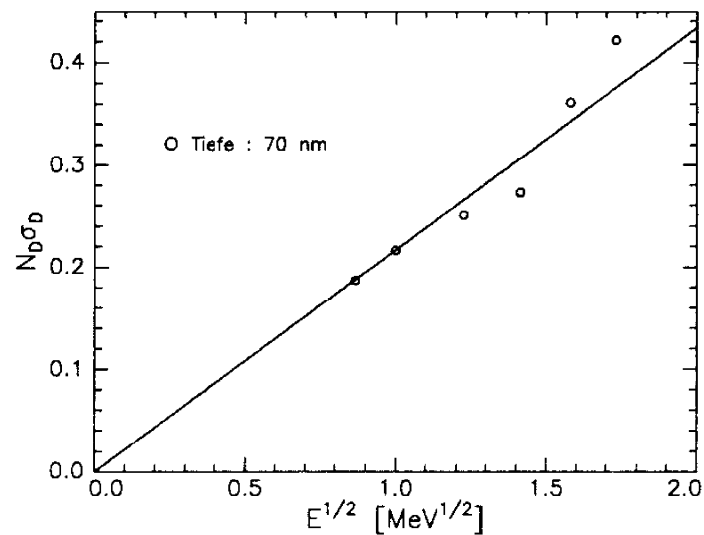


Abbildung 3.5.2.-1 a) RBS Channeling Spektrum einer 50 nm dicken YSZ-Schicht auf Si(100).
 b) Dechanneling in einer Schichttiefe von 70nm als Funktionen der He^{2+} -Energie. Die Proportionalität zu $E^{1/2}$ deutet auf Versetzungen hin.

c)

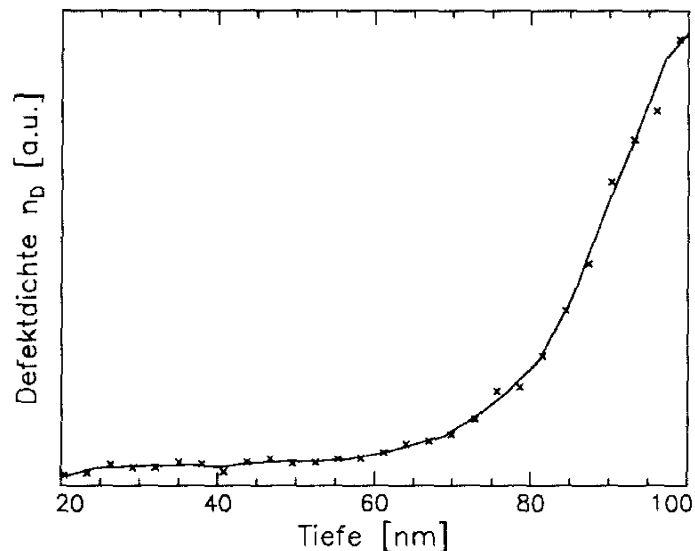


Abbildung 3.5.2.-1 c) Die Ableitung des Dechanneling nach der Schichttiefe ist proportional zu Defektdichte. Ab einem Abstand von 40nm vom-Si/YSZ-Interface ist die Versetzungsichte konstant.

Das Minimum Yield X_D der YSZ-Schicht beträgt 8%. Das Dechanneling steigt zur Si/YSZ-Grenzfläche hin nichtlinear an, was qualitativ auf eine zunehmende Defektdichte zum Interface hin schließen läßt. Das verwendete YSZ-Target enthält außerdem etwa 5% Hafnium als Verunreinigung, die als Ausläufer im RBS-Spektrum deutlich zu erkennen ist. Das Hf sitzt geordnet auf den Zr-Gitterplätzen. Es ist ein natürlicher Begleiter von Zr und sehr schwer chemisch von Zr zu trennen.

In Abbildung 3.5.2.-1 b) ist die Energieabhängigkeit des Dechannelings aus einer Schichttiefe von 70nm dargestellt. Die Energieabhängigkeit des Dechanneling kann Aufschluß über die Defektart liefern. Ein linearer Anstieg des Dechanneling mit der Wurzel der He-Ionenenergie zeigt an, daß Versetzungen den überwiegenden Anteil an den Defekten in der YSZ-Schicht besitzen. Wie die Abbildung zeigt, ist diese lineare Abhängigkeit eindeutig erkennbar. Die Ableitung des Dechanneling nach der Schichttiefe ist proportional zur Defektdichte. In Abbildung 3.5.2.-1 c) ist das Ergebnis der Ableitung dargestellt. In einem Abstand von 40nm von der YSZ/Si-Grenzfläche, fällt die Versetzungsichte stark ab und ist dann nahezu konstant. Diese Tendenz ist auch schon in den RHEED-Beugungsmustern (siehe Abbildung 3.5.1.-1 a)-e)) zu erkennen.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Laserpuls modulierte RHEED-Oszillationen während des Wachstums von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und SrTiO_3

RHEED-Oszillationen während des Wachstums von YBCO, BaTiO_3 und LaSrCuO_3 wurden zum ersten Mal während der reaktiven gleichzeitigen Verdampfung der Metalle auf $(100)\text{SrTiO}_3$ von T. Terashima et al.[54] beobachtet. Sie haben die beobachteten RHEED-Oszillationen als Lage-für-Lage Wachstum interpretiert. Als Erklärung wird dort angegeben, daß nur eine elektrisch neutrale und chemisch vollständig abgesättigte Einheit stabil ist.

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal RHEED-Oszillationen während Laserablation von YBCO und SrTiO_3 auf dem Substrat $(100)\text{SrTiO}_3$ beobachtet (siehe, Abbildung 3.1.1.-2 und 3.4.1.-1) die zusätzlich mit der Laserpuls Wiederholfrequenz moduliert sind. RHEED-Oszillationen, ohne zusätzliche Modulation, wurden auch schon von anderen Gruppen, während der sogenannten Laser MBE beobachtet[55],[56],[57],[58],[59]. Die in diesen Arbeiten beobachteten Oszillationen sind jedoch nicht durch das gepulst aufgetragene Material moduliert, da die pro Laserpuls deponierte Menge YBCO-Material sehr gering war, maximal 0.01 nm/Laserpuls (abgeschätzt aus den publizierten Daten).

Es konnten in dieser Arbeit Oszillationen mit der richtigen Phase -Oszillationsminimum bei halber Monolage-, während des Wachstums von YBCO, bei 0.02mbar, 0.1mbar und 0.2mbar Sauerstoff Hintergrunddruck, Einfallswinkeln zwischen 1° und 3° und Elektronenstrahlenergien zwischen 20keV und 35keV beobachtet werden. Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß die Oszillationen der Intensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles nicht ausschließlich von Interferenzen der in verschiedenen Ebenen reflektierten Elektronenwellen stammen können. Das bestärkt die Annahme, daß die diffuse Streuung der kurzwelligen Elektronen an den relativ hohen (c-Achsen Länge von 1.17nm für YBCO bzw. 0.39nm für SrTiO_3) Stufen, deren Dichte mit der Periode der Wachstumszeit für eine Monolage oszilliert, eine wichtige Rolle bei der Entstehung der beobachteten RHEED-Oszillationen spielt. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung von Oszillationen bei der Streuung schneller He-Ionen während GaAs MBE, kinetische Energie 3keV, gestützt[60].

Die Intensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles wird bei genügend großen Mengen ungeordneten Materiales erst meßbar moduliert. Von YBCO wird mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau, abhängig vom Sauerstoff-

druck, der Laserpulsenergie und dem Target-Substratabstand, pro Laserpuls zwischen 0.1-0.2nm c-Achsen orientiertes YBCO abgeschieden. Dieser Aufbau (dargestellt in Abb. 2.1.-1), dessen wesentliche Merkmale ein zylinderförmiges Target, ein Excimer Laserlinienfokus und ein Targetoberfläche-Substratabstand von etwa 5cm sind, ermöglicht eine schnelle in-situ Präparation dünner, 10x10mm² großer YBCO-Schichten, mit sehr hohen elektrischen und kristallinen Qualitäten (Siehe dazu auch elektrische Eigenschaften der c-Achsen orientierten YBCO-Schichten).

Die Intensitätsveränderungen des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles wird durch 2 verschiedene Ursachen erzeugt (siehe dazu die Abbildungen 3.1.1.-2, 3.1.1.-3, 3.1.1.-6 und 3.4.1.-1). Die langwellige Veränderung, die eigentliche RHEED-Oszillation, wird durch das Lage-für-Lage Wachstum des c-Achsen orientierten YBCO's verursacht. Die zusätzliche, im Vergleich zur RHEED-Oszillation kurzwellige Modulation, kommt von dem gepulst abgeschiedenen und zunächst ungeordneten YBCO-Material. Dieses ungeordnete, aber zunächst gleichmäßig verteilte YBCO-Material verringert sich, indem es zu c-Achsen hohen und epitaktischen YBCO-Inseln kristallisiert. Die Abnahme des diffus streuenden ungeordneten Materiales läßt die Elektronenstrahlintensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles wieder ansteigen. In den Minima der RHEED-Oszillationen ist diese zusätzliche Modulationsamplitude wegen vieler schon vorhandener kleiner YBCO-Inseln gering. Die Wegstrecken auf der Substratoberfläche, die das deponierte ungeordnete Material durch Diffusionsprozesse zurücklegen muß, sind vermutlich im Oszillationsminimum deutlich kleiner als die Diffusionslänge (vgl. Abschnitt 3.1.1. und 3.4.1). Die auf der Oberfläche diffundierenden Atome erreichen im RHEED-Oszillationsminimum daher die Ränder der vorhandenen Inseln sehr schnell und die Intensität des Elektronenstrahles erholt sich schneller als im Oszillationsmaximum (siehe dazu Abschnitt 3.1.1. und Abb. 3.1.1.-2). Im Oszillationsmaximum hingegen sind große Inselplateaus vorhanden und die Wegstrecken die zurück gelegt werden müssen entsprechen etwa der Diffusionslänge.

Alle bisher in der Literatur beschriebenen und auch die in dieser Arbeit beobachteten RHEED-Oszillationen sind gedämpft. In dieser Arbeit konnten maximal 7 Oszillationsperioden aufgelöst werden. Die Modulationsamplitude durch das gepulst abgeschiedene ungeordnete YBCO-Material ist nach abgeklungener RHEED-Oszillation gleichmäßig (siehe dazu die Abb. 3.1.1.-2, 3.1.1.-3 und 3.4.1.-1). Die Dämpfung und die gleichmäßige Modulation deutet darauf hin, daß das reine Lage-für-Lage Wachstum allmählich in ein mehrlagiges Wachstum übergeht und sich eine über die Fläche konstante Stufendichte

ausbildet. Alle in dieser Arbeit dargestellten STM-Abbildungen 3.1.1.-3 a) bestätigen diese Interpretation und zeigen, daß der Begriff des Lage-für-Lage Wachstums relativiert werden muß. Auf den STM-Abbildungen von Schichten mit einer Dicke von mehr als 2nm, sind Inseln erkennbar, deren Ebenen sich auf mehrere, c-Achsen dicke Lagen erstrecken. Auf den STM-Abbildungen 3.1.1.-7 a)-c), die nach Beschichtungsstop im Maximum und Minimum der Oszillationen gemacht worden sind, erkennt man, daß im Oszillationsmaximum relativ große, (c-Achsen hohe) YBCO-Inseln gewachsen sind und in einigen Fällen auf diesen, weitere kleine Inseln gerade zu wachsen beginnen. Die Schichttopografie im Oszillationsminimum, zeigt hingegen kleine und zerklüftete Inseln. Mit wachsender Schichtdicke stellt sich dann ein mehrlagiges Wachstum ein. Dabei wächst jede einzelne YBCO-Lage 2-dimensional lateral mit einer Höhe, die der c-Achsen Länge des YBCO's entspricht (11.7nm) weiter, wenn die Bedingungen für Stufenwachstum erreicht sind (Stufenbreite entspricht dann dem 2-fachen der Diffusionslänge der YBCO-Spezies). Die Dämpfung der Oszillationen ist daher auf eine zunehmende Stufendichte zurückzuführen. Die Oszillationen sind dann vollständig abgeklungen, wenn eine konstante Stufendichte -also Stufenwachstum- erreicht ist.

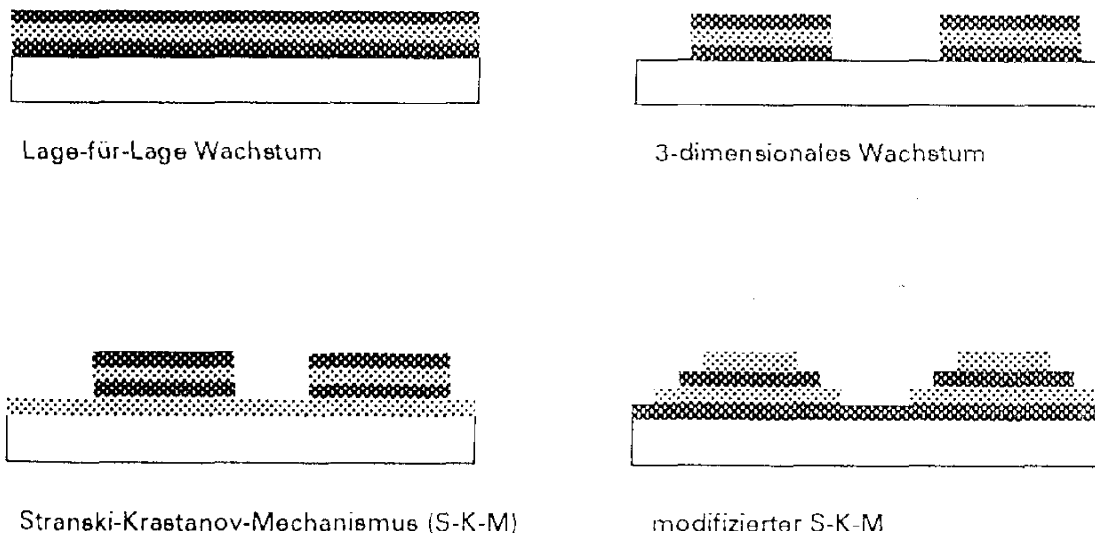


Abbildung 4.1.-1 Darstellung der Wachstumsmechanismen. YBCO wächst in einem modifizierten Stranski-Krastanov Mechanismus[61].

Mit einem einzelnen Laserpuls, der 0.1nm YBCO Schichtdicke deponiert, werden $n_0=3.4 \times 10^{14}$ Metallatome pro cm^2 auf der Substratoberfläche abgeschieden. Da im tetragonalen Existenzbereich von YBCO (p_{O_2} -T Phasendiagramm in Abb. 2.1.-2) gearbeitet wird, desorbiert praktisch keine der einmal deponierten YBCO-Komponenten in merklichen Mengen von der Substratoberfläche. Da außerdem anzunehmen ist, daß die einzelnen YBCO-Komponenten verschieden große Desorptionswahrscheinlichkeiten besitzen, würde durch thermische Desorption auch eine unerwünschte Stöchiometrieverschiebung entstehen, die bisher aber noch nicht beobachtet wurde. Das gesamte, pro Laserpuls deponierte Material muß daher, in dem hier betrachteten Zeitraum von wenigen Minuten, zu den Nukleationszentren hin diffundieren und dort zu tetragonalen YBCO-Einheitszellen kristallisieren.

In diesem Abschnitt soll nun für den Fall paralleler Substratstufen, die auf leicht fehlorientierten Substratoberflächen vorhanden sind (siehe Kapitel 3.1.2.) ein einfaches mathematisches Modell für die Diffusion und Relaxation des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahles beschrieben werden. Nach der Abscheidung durch einen Laserpuls ist die Substratoberfläche mit einer konstanten Flächendichte von ungeordnetem YBCO-Material n_0 bedeckt. Die Verringerung des ungeordneten YBCO-Materials kann durch Oberflächendiffusion erklärt werden.

Die Diffusionsgleichung

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{dn}{dt} = 0$$

läßt sich für den speziellen Fall paralleler Stufen, die als Nukleationslinien fungieren, exakt lösen. Die Terrassenbreite ist $2L$ und an den Stufen stellt sich eine Oberflächenbedeckung von $n(\pm L)=0$ ein. Die Diffusionsgleichung enthält außerdem keinen Term für die Generation von Material, da nur die Zeit nach einem einzelnen Laserpuls betrachtet werden soll. Da im Fall von YBCO die Desorption vernachlässigt werden kann, ist auch der Desorptionsterm in der Differentialgleichung gleich Null gesetzt.

Die Stufen, die die Ränder einer Terasse darstellen, sollen dabei nicht wandern, obwohl sie sich durch Anlagerung von YBCO-Material parallel zur ursprünglichen Terrassenmitte verschieben werden. Zur Zeit $t=0$, unmittelbar nach einem Laserpuls, wird die homogene Bedeckung $n(x,t)=n_0$ auf jeder Terasse erzeugt.

Es beginnt dann die Diffusion und Material bewegt sich im Mittel in Richtung der Stufenkanten. Als Folge davon bildet sich eine orts- und zeitabhängige Flächendichte $n(x,t)$ [62] aus, dessen exakte analytische Form

$$n(x, t) = n_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}} \cos \frac{(2n+1) \pi x}{2L}$$

ist.

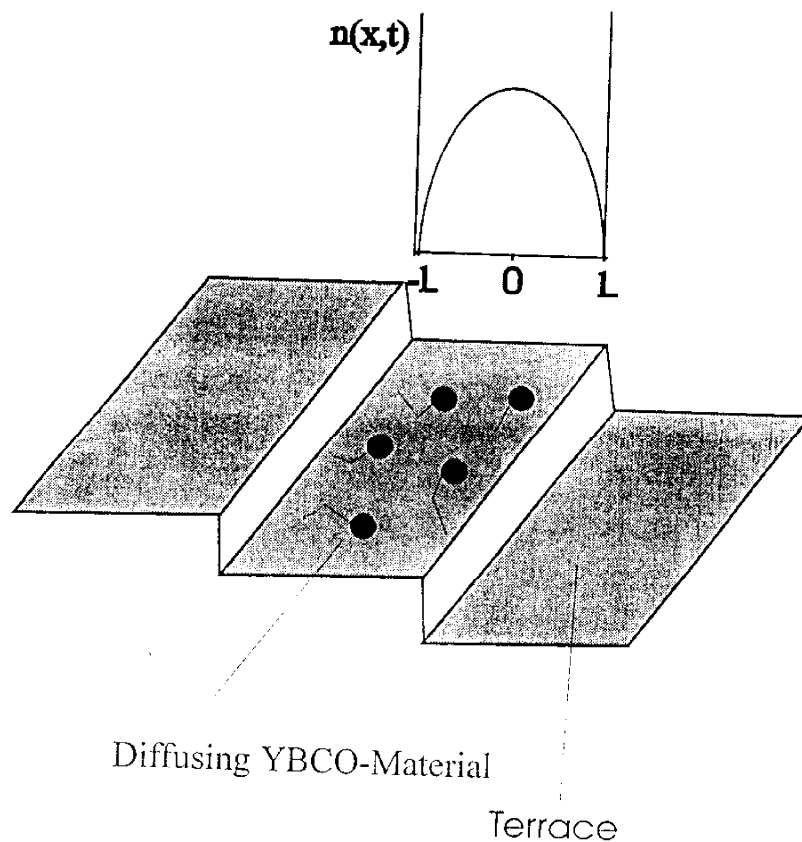


Abbildung 4.1.-2 Schematische Darstellung der Lösung $n(x,t)$ von ungeordnetem YBCO-Material auf einer Terasse. An den Stufen findet Kristallisation des ungeordneten Materiales statt und die Randbedingungen sind daher $n(\pm L, t) = 0$.

Diese Gleichung löst die Diffusionsgleichung unter den oben angegebenen Randbedingungen. In der Abbildung 4.1.-2 ist die Lösung unter den oben angegebenen Randbedingungen für einen Zeitpunkt t schematisch dargestellt. An den Stufenrändern wird, aufgrund der Randbedingung $n(\pm L, t) = 0$ erzwungen. Bei

sehr kleinen Zeiten t im Vergleich zu $D\pi^2/4L^2$ ist der Verlauf der Oberflächenkonzentration des ungeordneten YBCO-Materiales nahezu rechteckförmig. Wenn die verstrichene Zeit größer wird rundet sich die Konzentrationsverteilung ab, wobei das Maximum in der Mitte der Terasse liegt. Im weiteren Verlauf nimmt dann das Maximum stetig ab, bis sich schließlich für sehr große Zeiten kein ungeordnetes YBCO-Material auf der Terasse mehr befindet, also $n(x,t)=0$ ist. Integriert man die Gleichung für $n(x,t)$ über die Stufenbreite $2L$ so erhält man

$$N(t) = n_o \frac{8L}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} e^{-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{4L^2}},$$

für die Anzahl $N(t)$ der YBCO-Spezies pro Stufenlänge L , die die Terasse 'verlassen' und an den Stufen nukleieren. Die spiegelnd reflektierte Elektronenstrahlintensität steigt daher wie

$$I(t) = I_o \left(1 - \frac{N(t)}{n_o L}\right)$$

an, vorausgesetzt, daß die Streuung der Elektronen proportional der Dichte des ungeordneten YBCO-Materiales ist. Berücksichtigt man nur das Summenglied $n=0$, die anderen Summenglieder werden aufgrund der Exponentialfunktion mit wachsendem n schnell kleiner, so erhält man für die Zeitkonstante τ , nach der die Intensität auf den $(1-1/e)$ -ten Teil angestiegen ist

$$\tau = \frac{4}{\pi^2} \frac{L^2}{D}.$$

In Abschnitt 3.1.3. wurde mit Hilfe mikroskopischer Betrachtungen die Formel $2\tau D = L'^2$ abgeleitet, die für viele Oberflächendiffusionsvorgänge als Näherung verwendet wird, worin D der Diffusionskoeffizient, τ die Diffusionszeit und L' die Diffusionslänge ist. Diese beiden Formeln stimmen in ihrer mathematischen Form recht gut überein, obwohl im ersten Fall eine gerichtete Stufenanordnung vorausgesetzt wurde und die Diffusionslänge durch die halbe Stufenbreite L begrenzt wird. Eine Konsequenz wäre, daß auf fehlorientierten Substratoberflächen die Relaxationzeit durch die Terrassenbreite $2L$ verkürzt werden könnte. In dieser Arbeit wurden aber nur Fehlorientierungen verwendet bei denen gerade

erst die 2-fache Stufenlänge etwa der Diffusionslänge L' entspricht, das heißt $L' \cong L$ ist. Die exponentielle Zunahme der spiegelnd reflektierten Elektronenstrahlintensität kann also mit der Verringerung des ungeordneten Materiales recht gut erklärt werden. Man muß sich natürlich bewußt darüber sein, daß der Diffusionskoeffizient auf einer kristallinen Oberfläche richtungsabhängig sein kann und neben der Diffusion auch chemische Reaktionen eine wichtige und sogar zeitbegrenzende Rolle spielen können.

Aus den experimentell erhaltenen Daten erkennt man, daß bei einer Substrattemperatur von 720°C eine Verkipfung des Substrates um 3°, weg von der (100) in die (110) Kristallebene, ausreicht ein Stufenwachstum zu erreichen (siehe Abbildung 3.1.2.-1 a),b)). Die mittlere Stufenbreite beträgt dann bei der Gitterkonstanten von 0.39nm von SrTiO₃ 7.5nm. Das auf den Terrassen deponierte YBCO-Material ist nun in der Lage, die bestehenden Stufen durch Diffusion zu erreichen. Da bei 3° Fehlorientierung schon ausgeprägtes Stufenwachstum zu erkennen ist, wird der Faktor 2 zwischen Terrassenbreite 2L und der Diffusionslänge L' vernachlässigt und 7.5nm als Diffusionslänge von YBCO bei einer Substrattemperatur von 720°C verwendet. Das bei 3° Fehlorientierung auftretende Stufenwachstum kann auch aus den zeitaufgelösten RHEED-Messungen abgelesen werden. Das YBCO lagert sich an den bestehenden Stufen an, die Stufendichte bleibt daher konstant und RHEED-Oszillationen können nicht entstehen (siehe Abbildung 3.1.2.-1 a)). Auf 2° fehlorientierten Substraten sind nach einer Richtung ausgerichtete Inseln zu erkennen, es tritt noch kein ausgeprägtes Stufenwachstum auf, daher sind in diesem Fall auch noch RHEED-Oszillationen zu messen. Die Erholzeit der Elektronenstrahlintensität beträgt bei einer Substrattemperatur von 720°C etwa 0.2s (siehe dazu Abb. 3.1.1.-5 a)). Aus der oben angegebenen Beziehung $2\tau D = L'^2$ kann dann der Diffusionskoeffizient $D = 1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ berechnet werden.

Stufenwachstum wurde auch schon von einer anderen Gruppe bei YBCO beobachtet[63]. In der zitierten Arbeit wird ein Übergang zum Stufenwachstum zwischen 2° und 3°, bei einer Substrattemperatur von 750°C, beobachtet. Dieses Ergebnis korreliert ausgezeichnet mit den in dieser Arbeit gewonnenen. Auch am Bi-Sr-Ca-Cu-O System wurde erst kürzlich mit Hilfe von AFM und STM Messungen nachgewiesen, daß auf 5° fehlorientierten SrTiO₃-Substraten ein ausgeprägtes Stufenwachstum vorliegt und dieser Wachstumsmodus durch eine bestimmte Diffusionslänge erklärt werden kann[64].

Zur genaueren Untersuchung des Relaxationsverhaltens wurden Messungen bei verschiedenen Substrattemperaturen und 3 verschiedenen Sauerstoffdrucken,

0.02, 0.1 und 0.2mbar während des Ablationsvorganges durchgeführt. Obwohl die Sauerstoffrate, die auf die Substratoberfläche trifft dadurch um einen Faktor 10 erhöht wurde, ist kein signifikanter Unterschied in der Relaxationszeit zu erkennen. Die Schichten, die bei 0.02mbar Sauerstoffdruck hergestellt worden sind besitzen jedoch ein um 15K verringertes T_c . Die Substrattemperatur hat auf die Intensität und Anzahl der Oszillationen, aber auch auf die Erholzeit der spiegelnd reflektierten Intensität einen Einfluß. Für Zeiten von etwa 1s genügt eine Zeitkonstante um die Relaxation anzupassen, für größere Zeiten zwischen den Laserpulsen, oder nach einem Wachstumsstop sind 2 Exponenten nötig (Abb. 3.1.1.-8). Die Zeitkonstante, die den zusätzlichen zweiten Intensitätsanstieg beschreibt, ist etwa 10 mal so groß wie die erste Zeitkonstante. Dieser langsame zweite Anstieg ist auch nach einem Wachstumsstop bei den kontinuierlich ablaufenden Aufdampfverfahren meßbar, und beträgt etwa 2s bei einer Substrattemperatur von 700°C. Er ist auf eine Umordnung schon bestehender Inseln zu Gunsten großer Inseln zurückzuführen. Werden die Relaxationszeiten für verschiedene Substrattemperaturen logarithmisch über der reziproken Substrattemperatur aufgetragen (Arrhenius Plot), erhält man eine Gerade, deren Steigung einer Aktivierungsenergie von $0.7 \pm 0.1 \text{ eV}$ entspricht. Diese Aktivierungsenergie beinhaltet die Energie für Diffusion, Reaktionen und Kristallisation. Aus den Daten kann nicht geschlossen werden, welcher Schritt das Meiste zu dieser Aktivierungsenergie beiträgt.

Um die Existenz Laserpuls modulierter RHEED-Oszillationen auch noch in einem anderen, etwas einfacheren Schichtsystem zu untersuchen, wurde homoepitaktisch SrTiO_3 mittels Laserablation aufgewachsen. Es war möglich, Laserpuls modulierte RHEED-Oszillationen auch während des homoepitaktischen Wachstums von SrTiO_3 zu beobachten. Sie können wieder, wie im Fall von YBCO, als Lage-für-Lage Wachstum interpretiert werden. Die kurzwelligere Modulation kann der Abscheidung von ungeordnetem SrTiO_x und dessen anschließender Kristallisation zugeordnet werden. Eine vollständig durchlaufene Periode einer RHEED-Oszillation entspricht hier einer 0.4nm dicken SrTiO_3 -Lage, also etwa der Gitterkonstanten einer kubischen Einheitszelle. Da die Höhe einer Monolage nur 0.4nm ist und die pro Laserpuls deponierte Menge etwa 0.16nm beträgt, genügen nur 2.5 Laserpulse um eine vollständige RHEED-Oszillationsperiode zu durchlaufen. Dieser Umstand macht es etwas schwierig, die RHEED-Oszillationen in Abbildung 3.4.1.-1 zu erkennen. Diese Messungen wurden bei einem im Vergleich zu YBCO sehr geringen Sauerstoffdruck von 10^{-4} mbar durchgeführt. In der Literatur wird sogar von noch geringeren Drucken, von 10^{-6} mbar, berichtet. Allerdings beginnt dann schon sauerstoffdefizitäres SrTiO_{3-x} aufzuwachsen[65]. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß dieses

Material elektrisch leitfähig ist und sogar, jedoch erst unterhalb 1K, supraleitend wird.

Die Schichtqualität der homoepitaktisch gewachsenen SrTiO_3 -Schichten wurden mittels Channeling untersucht. Diese Messungen zeigen, daß homoepitaktisch aufgewachsenes SrTiO_3 zu einer deutlichen Verbesserung der Kristallqualität des oberflächennahen Schichtbereiches führt. Es wurde an verschiedenen Probensätzen im Substratkristall ein Minimum Yield im Bereich von 2-2.5% und in der homoepitaktischen Schicht Werte um 1.7 % gefunden. Im Channeling Spektrum ist ein erhöhtes Dechanneling in der Grenzschicht (siehe Abbildung 3.4.2.-1) zu erkennen. Es stammt von einer defekten Substratoberfläche, die ansonsten aufgrund der Oberflächenstreuung nicht analysierbar ist. Eine erhöhte Defektdichte in der Grenzschicht wurde auch mit der wesentlich aufwendigeren Transmissionselektronenmikroskopie TEM festgestellt[66].

Oszillationen während des homoepitaktischen Wachstums von SrTiO_3 wurden auch während der Laser Molekularstrahlepitaxie gemessen[67]. Die Modulation der Oszillationen durch die einzelnen Laserpulse konnte in diesen Arbeiten, aufgrund der geringen Materialmengen pro Laserpuls, nicht erhalten werden.

Auf dem Substrat (100)MgO wurden keine RHEED-Oszillationen während des YBCO-Wachstums beobachtet. Die Gitterfehlانpassung zwischen YBCO und diesem Substrat beträgt 8%. Horizontale Schnitte, senkrecht zu den Beugungslinien, wurden alle 100ms während des Schichtwachstums automatisch gemessen. Die numerisch gefitteten Peakabstände zeigen, daß die in-plane Gitterkonstante nach einer YBCO-Schichtdicke von 5nm relaxiert ist. Zu Beginn der Beschichtung ist die YBCO-Peakintensität noch schwach und die Bestimmung des Peakabstandes ist mit einem deutlich erkennbaren Rauschen behaftet. Die mit dem STM gemessene Oberflächentopografie (nicht abgebildet), zeigt jedoch auch schön ausgebildete Inselstrukturen entsprechend denen, die auf dem Substrat (100) SrTiO_3 beobachtet werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß auf MgO-Substraten zunächst das 2-dimensionale Wachstum unterdrückt ist, was auch an einem in Punkte aufgelöstem RHEED-Beugungsbild erkennbar ist[68]. Mit zunehmender Schichtdicke findet dann aber immer mehr das für YBCO typische Wachstum in mehreren Lagen statt (Stufenwachstum). Ein Hinweis auf 3-dimensionales Wachstum während des Wachstum der ersten 5nm konnte mit Hilfe einer Kombination aus in-situ Widerstandmessungen und STM-Messungen von H.U. Krebs et al.[69] gewonnen werden.

4.2. Elektrische Eigenschaften der c-Achsen orientierten YBCO-Schichten

Die DC-Leitfähigkeit einer YBCO-Schicht hängt von verschiedenen Parametern ab. Ein wichtiger und physikalisch interessanter Parameter ist der Sauerstoffgehalt. Er läßt sich in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ zwischen $\delta=0$ und 1 variieren, wobei Schichten in denen $\delta>0.6$ ist, nur noch halbleitenden Charakter zeigen. Annealverfahren, mit deren Hilfe nachträglich der Sauerstoffgehalt geändert wird, haben sich als problematisch erwiesen. Die Sauerstoffbeladung wird daher in-situ durchgeführt. Damit die kristalline Qualität verschieden sauerstoffbeladener YBCO-Schichten vergleichbar ist, wird der Ablationsvorgang selbst nicht zwischen den einzelnen Proben verändert. Erst nachdem die gewünschte Schichtdicke (typischerweise 200nm) erreicht ist, findet eine gezielte Sauerstoffbeladung statt. Dazu wird unmittelbar nach dem Ablationsvorgang ein bestimmter Sauerstoffdruck in der Ablationskammer eingestellt und das Substrat zusammen mit der YBCO-Schicht abgekühlt. Es hat sich gezeigt, daß sich mit diesem Verfahren Serien dünner YBCO-Schichten herstellen lassen, die sich nur durch den Sauerstoffgehalt unterscheiden und in allen anderen Eigenschaften wie der Kristallqualität und Metall-Stöchiometrie übereinstimmen. Darüber hinaus ist dieses Verfahren deutlich schneller als ex-situ Verfahren[70].

Die Sauerstoffbeladung der Schichten wurde mit verschiedenen und unabhängigen Verfahren kontrolliert. Da die c-Achsenlänge mit dem Sauerstoffgehalt variiert, kann über ihre Länge durch Vergleich mit entsprechenden Eichkurven das Sauerstoffdefizit bestimmt werden. Die Sprungtemperatur ändert sich ebenfalls mit der Sauerstoffbeladung. Da der Sauerstoffgehalt an massiven bulk YBCO-Proben, im Gegensatz zu dünnen Schichten, gravimetrisch bestimmt werden kann, liegen Daten zur Eichung der c-Achsenlänge vor[71],[72]. Während des Vergleiches der T_c 's und der c-Achsenlänge der dünnen Schichten hat sich herausgestellt, daß bei gleichem Sauerstoffgehalt die c-Achsenlänge der Schichten größer ist als der entsprechender Bulkproben. Diese Diskrepanz wurde auch schon von anderen Gruppen gefunden[73]. Sie wird auf eine Vertauschung der Ba^{2+} und Y^{2+} Ionen (sie besitzen einen verschieden großen Ionenradius) und/oder auf Fehlstellen in den Apex-Sauerstoffstellen zurückgeführt.

Eine absolute Meßmethode, den Sauerstoffgehalt in Oxidschichten zu bestimmen, ist Resonante RBS[74]. RBS ohne Ausnutzung der Überhöhung des Sauerstoffsignales durch resonante Streuung der He-Ionen ist nicht geeignet den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, da wegen der geringen Ordnungszahl des Sauerstoffatoms das Sauerstoffsignal im RBS-Spektrum auf einem hohen Unter-

grundsignal sitzt, der durch die Substratelemente verursacht wird. Die bei einer He-Energie von 3.05 MeV an der Probenoberfläche auftretende Resonanz im Streuquerschnitt führt zu einer deutlichen Steigerung der Empfindlichkeit. Angaben zu den Details der Auswertung sind in [75] und [33] zu finden. Die Einzelmessung ist zwar mit einem relativ großen Fehler behaftet (siehe Fehlerbalken in Abbildung 3.2.1.-1) eine lineare Regression durch die Meßpunkte einer Schichtserie stimmt recht gut mit den Daten überein, die durch Vergleich mit Bulkproben erhalten wurden. Die Resonanzbedingung ist innerhalb der Schicht auf einen Tiefenbereich von etwa 10 nm erfüllt. Mit wachsender He-Projektilenergie wird dieses Resonanzfenster durch die YBCO-Schicht geschoben und man erhält ein Tiefenprofil des Sauerstoffgehaltes. Das Ergebnis dieser Messung hat gezeigt [33], daß die Sauerstoffverteilung senkrecht zur Schichtoberfläche sehr homogen ist, also das in dieser Arbeit angewendete und schnell ablaufende in-situ Verfahren, keine Sauerstoff Diffusionsprofile senkrecht zur YBCO-Schicht verursacht.

Der Sauerstoffgehalt in den YBCO-Schichten bestimmt die Ladungsträgerdichte und die Bandstruktur und damit die Leitfähigkeit. Aus den $R(T)$ -Kurven ist abzulesen, daß die Übergangsbreiten nur ganz schwach mit dem Sauerstoffgehalt variieren, abgesehen der Probe, die ein sehr großes Sauerstoffdefizit besitzt. Diese Tatsache legt nahe, daß auch die laterale Sauerstoffverteilung homogen ist. Mit wachsendem Sauerstoffdefizit kommt außerdem der halbleitende Anteil immer mehr zum Tragen, was daran zu erkennen ist, daß die Steigung der $R(T)$ -Kurve bei niederen Temperaturen immer kleiner wird. Die erhaltenen $R(T)$ -Charakteristiken stimmen bezüglich ihres Verlaufes und Sauerstoffgehaltes ausgezeichnet mit denen anderer Gruppen überein, die ein ex-situ Verfahren verwenden den Sauerstoffgehalt einzustellen [76], [77]. Der Vergleich der T_c 's der Schichten mit denen von Bulk Proben, liefert eine Möglichkeit, den Sauerstoffgehalt zu bestimmen und deckte die Diskrepanz der c-Achsenlänge mit den Bulkproben auf.

Die Oberflächenimpedanz $R_s(T)$ ist einer der Parameter, der die elektrodynamischen Eigenschaften des Supraleiters beschreibt. Er ist sehr bedeutsam im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen von YBCO in passiven Mikrowellenbauelementen. Im Gegensatz zu den DC-Leitfähigkeitsmessungen spielt hier die Wahl des Substratmaterials eine große Rolle. In Mikrowellenbauelementen und zu Messung der Mikrowelleneigenschaften müssen Substrate verwendet werden, die eine temperaturunabhängige und kleine Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel besitzen. Wichtige Substrate für diese Anwendung sind daher Saphir, MgO und LaAlO_3 . Saphir ist ein sehr preisgünstiges Substratmate-

rial, das aber zu Reaktionen mit YBCO neigt. Das Substrat LaAlO_3 hat Zwillings-Korngrenzen, die während thermischer Verfahrensschritte wandern. Die hier diskutierten Ergebnisse wurden daher alle an YBCO-Schichten auf (100)MgO erzielt.

Unterhalb T_c zeigen die Schichten einen deutlich reduzierten Oberflächenwiderstand. Bei einer Temperatur von 4.2K ist $R_s=2\text{m}\Omega$. Die Vorhersage aus der BCS-Theorie liefert einen deutlich stärkeren Abfall ohne Sättigungsverhalten des RF-Widerstandes weit unterhalb T_c . Dieses Verhalten zeigen die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten nicht. Für technische Anwendungen ist aber nur der Widerstand bei einer Temperatur von 77K ausschlaggebend. Die Oberflächenwiderstände, die die Schichten bei dieser Temperatur besitzen, sind aber für technische Anwendungen hervorragend geeignet. Die Meßergebnisse der hier gezeigten $10\times 10\text{mm}^2$ großen Schichten zeigen weiter, daß sie lateral homogen sind, da nach dem Umschalten der Schwingungsmoden im Resonator dieselben Oberflächenwiderstände gemessen wurden. Im Hinblick auf die Anwendung in der HF-Technik ist es wichtig, Beschichtungstechniken zu entwickeln mit denen sehr reproduzierbar großflächige und homogene YBCO-Schichten hergestellt werden können. Dazu bietet die Ablationsanordnung, so wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, beste Voraussetzungen. Der Laserlinienfokus kann nämlich beliebig verlängert werden. Auf diese Weise wäre es möglich, einen mehr als 1cm breiten Streifen mit der Länge des Laserlinienfokus zu beschichten. Zur großflächigen Beschichtung muß dann nur noch das Substrat in einer Richtung verschoben, bzw. gescanned werden.

Zur Optimierung der Ablationsparameter im Hinblick auf Hochfrequenzeigenschaften, wurden YBCO-Schichten bei verschiedenen Sauerstoffdrücken während des Ablationsvorganges hergestellt. Durch die Variation des Sauerstoffdruckes während der Beschichtung verändert sich die Metallstöchiometrie der YBCO-Schichten. Auf MgO-Substraten ist es möglich, die Metall-Stöchiometrie von YBCO-Schichten mit einer Dicke bis zu 400nm für jede Metallkomponente auf $\pm 1\%$ genau zu bestimmen, weil die Metallpeaks im RBS-Spektrum von den Signalen, die durch das Substratmaterial hervorgerufen werden, aufgrund großer Masseunterschiede unter gewissen Voraussetzungen immer getrennt sind. Mit steigendem Sauerstoffdruck bleibt der Y-Gehalt fast konstant und der Ba-Gehalt steigt auf Kosten des Cu-Gehaltes. Bei einem Sauerstoffdruck von 0.2mbar liegt die Stöchiometrie optimal nahe an der 123-Stöchiometrie. An dieser Stelle kann auch der Zusammenhang zu den Channelingmessungen, die an YBCO-Schichten auf (100)SrTiO₃-Substraten gemacht worden sind, hergestellt werden. Die Channeling-Messungen an diesen Schichten, die ebenfalls bei einem Sauerstoffdruck

von 0.2mbar auf SrTiO_3 -Substraten hergestellt wurden, ergaben ein Minimum Yield von 4%. Aus Messungen an Einkristallen konnte ein Minimum Yield von 3.5% bestimmt werden[78]. Das bedeutet, daß die Schichten eine ausgezeichnete kristalline Qualität besitzen. Eine wichtige Voraussetzung ist aber, daß die Stöchiometrie möglichst nahe an der idealen 123-Stöchiometrie liegt.

Messungen des Oberflächenwiderstandes zeigen, daß die optimale Stöchiometrie auch die niedrigsten Oberflächenwiderstände bei 87GHz liefern. Die erhöhte Granularität und eventuell vorhandene Fremdphasen in den Schichten, die weiter von der 123-Stöchiometrie entfernt sind, führen zu einer Zunahme des Oberflächenwiderstandes und der Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle. Eine größere Granularität und die Zunahme der dadurch entstehenden Weak-Links in den Schichten sowie eventuell auftretende Fremdphasen können die Zunahme des Oberflächenwiderstandes der Schichten, die weiter von der idealen 123-Stöchiometrie entfernt sind, erklären.

4.3. Wachstum von $(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{ZrO}_2$ auf (100)Si mit natürlicher SiO_2 -Schicht

Fork[79] et al. haben erfolgreich mit Hilfe von Laserablation YSZ-Schichten auf Si aufgewachsen. Vor dem Beschichtungsprozess haben sie die natürliche SiO_2 -Schicht vollständig durch ätzen vor dem Einbau in die Beschichtungskammer entfernt. Lubig[80],[81] et al. haben gezeigt, daß es nicht notwendig ist, die natürliche Oxidschicht zu entfernen, um epitaktische YSZ-Schichten mit Elektronenstrahlverdampfung auf ein (100)Si-Substrat aufzuwachsen. Hier wurde gezeigt, daß es auch mit Laserablation möglich ist, ohne vorherige Entfernung der Oxidschicht, epitaktische YSZ-Schichten auf einer (100)Si-Oberfläche aufzuwachsen. Zusätzlich wurde der Wachstumsprozess mit RHEED in-situ zeit aufgelöst beobachtet. Als Substrattemperatur wurde 800°C bei einem Sauerstoffdruck von 3×10^{-4} mbar gewählt, da sich herausstellte, daß sich bei diesen Bedingungen glatte Schichten mit einem Dechanneling Minimum Yield von etwa 7% herstellen lassen. Dieser Wert entspricht auch dem Wert, der an guten YSZ-Schichten anderer Gruppen gemessen wurde. Auf solchen Pufferschichten lassen sich YBCO-Schichten mit ausgezeichneten elektrischen Eigenschaften herstellen[82].

Die Channeling Analysen zeigen jedoch eine Besonderheit, die von einigen Autoren zwar bemerkt wurden, aber nicht näher untersucht worden sind. Es handelt sich um ein überproportional ansteigendes Dechanneling in Richtung des YSZ/Si-Interface. Das Dechanneling in verschiedenen Tiefen ist proportional zur

Quadratwurzel der He-Ionenenergie. Die Abhängigkeit des Anstieges des Dechanneling mit der Quadratwurzel der He-Energie läßt sich theoretisch aus der Anwesenheit von Verzerrungsfelder ableiten. Diese Defekte werden auch mit TEM in YSZ-Schichten beobachtet, die mit Elektronenstrahlverdampfen hergestellt wurden[83]. Dabei muß zwischen 2 Arten von Versetzungen unterschieden werden. Eine Sorte sind Versetzungen die von der Gitterfehlانpassung zwischen Schicht und Substrat herrühren (Misfit Versetzungen) und die andere Sorte sind Versetzungen, die einfach während des Wachstums der YSZ-Schicht aufgrund von Defekten entstehen. Nach einer YSZ-Schichtdicke von 40nm bleibt die Versetzungsdichte konstant. Da die Qualität der darauffolgenden YBCO-Schicht von der Qualität der darunterliegenden YSZ-Schicht abhängt, sollte daher eine YSZ-Schichtdicke von 40nm als Pufferschicht nicht unterschritten werden.

Die Entwicklung der Kristallqualität während der Ablation konnte zeitaufgelöst mit RHEED verfolgt werden. Das Beugungsmuster einer Si-Oberfläche, die mit einer natürlichen 1-2nm dicken SiO_2 -Schicht bedeckt ist, ist diffus. Das RHEED-Beugungsmuster bleibt zu Beginn des Wachstums ebenfalls diffus. Mit wachsender YSZ-Schichtdicke wird die kristalline Ordnung der YSZ-Schicht immer besser, bis schließlich die für RHEED typischen Beugungsstreifen auftreten. Die durchgehenden Beugungsstreifen zeigen, daß die wachsende Schicht sehr glatt ist. Polykristallines oder texturiert aufwachsendes YSZ-Material würde im Beugungsmuster Ringe bzw. zusätzliche Muster erzeugen. Solche zusätzlichen Beugungsstrukturen waren zu keinem Zeitpunkt der Beschichtung erkennbar. Am Ende der Abscheidung einer 100nm dicken YSZ-Schicht mußte sogar die Intensität des Elektronenstrahles gesenkt werden, um eine Überbelichtung des CCD-Chips zu vermeiden. Ein quantitativer Vergleich der RHEED-Messungen mit den Channeling Messungen ist nicht möglich, qualitativ zeigte sich aber, daß das FWHM der RHEED-Beugungsstreifen mit wachsender Schichtdicke kleiner wird.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal Laserpuls modulierte RHEED-Oszillationen während der Laserablation von YBCO und SrTiO_3 gemessen. Durch die sehr hohe momentane Depositionsrate von mehr als 10^4 nm/s wird ungeordnetes YBCO bzw. SrTiO_3 -Material auf der Substratoberfläche abgeschieden. Das ungeordnet deponierte YBCO-Material kristallisiert zu Inseln die eine Einheitszelle hoch sind. Dieser Vorgang konnte zeitaufgelöst mit dem spiegelnd reflektierten Elektronenstrahl verfolgt werden. Nach jedem Laserpuls relaxiert die Elektronenstrahlintensität exponentiell; dieser Vorgang moduliert die langwelligen RHEED-Oszillationen, die durch das Lage-für-Lage Wachstum entstehen. Außerdem sind die beobachteten RHEED-Oszillationen gedämpft, was sich durch zunehmendes und schließlich dominierendes Stufenwachstum erklären läßt.

Aus der Substrattemperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der spiegelnd reflektierten Elektronenstrahlintensität unmittelbar nachdem ein Laserpuls ungeordnetes Material auf der Substratoberfläche deponiert hat, kann eine Aktivierungsenergie für die Bildung c-Achsen orientierter YBCO-Schichten von $0.7 \pm 0.1 \text{ eV}$ bestimmt werden. Es kann aber nicht angegeben werden, welcher der 3 Prozesse (Diffusion, Reaktion und Kristallisation) diesen Wert hauptsächlich bestimmt.

Aus dem Wachstum von YBCO auf leicht fehlorientierten SrTiO_3 -Substraten kann eine Diffusionslänge zwischen 7.5nm und 11nm bei einer Substrattemperatur von 720°C angegeben werden. Das Auftreten von Stufenwachstum wird durch 2 völlig verschiedene Messungen angezeigt: Es wird zum Einen das Ausbleiben von RHEED-Oszillationen und zum Anderen, eine mit STM deutlich beobachtbare Struktur von zur [110]-Richtung paralleler Stufen auf 3° in Richtung der (110)Fläche fehlorientierter SrTiO_3 Substrate beobachtet. Stufenwachstum tritt dann auf, wenn die Terrassenbreite kleiner als das 2-Fache der Diffusionslänge ist. Aus der Diffusionslänge und der Relaxationszeit und unter der Annahme, daß das Wachstum durch die Diffusion bestimmt wird, kann ein Diffusionskoeffizient von $1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ berechnet werden.

Außerdem wurde in dieser Arbeit gezeigt, daß in-situ, homogene, sauerstoffdefizitäre YBCO-Schichten gezielt hergestellt werden können. Die c-Achsenlänge ist jedoch, verglichen mit Bulkproben mit gleichem Sauerstoffgehalt, verlängert.

Die Oberflächenwiderstände der Schichten auf dem Substrat (100)MgO wurden

in Abhängigkeit von der Schichtstöchiometrie untersucht. Fast optimale 123-Metallstöchiometrie wird bei einem Sauerstoffdruck von 0.2mbar während der Ablation erreicht und liefert auch die niedrigsten Oberflächenwiderstände.

Während der Homoepitaxie von SrTiO_3 konnten ebenfalls modulierte RHEED-Oszillationen beobachtet werden. Eine volle Oszillationsperiode kann einer a-Achsen hohen Monolage zugeordnet werden. Channeling Messungen zeigen, daß die homoepitaktisch aufgewachsene Schicht bessere kristalline Eigenschaften als das Substratmaterial selbst hat und die Grenzschicht ein erhöhtes Dechanneling besitzt. Die homoepitaktische Schicht überwindet die Defekte und das Channeling Minimum Yield verbessert sich von 2.4% im Substrat auf 1.6% in der Schicht. Diese homoepitaktische Pufferschicht könnte die Qualität der YBCO-Schicht deutlich steigern.

In-situ zeitaufgelöste RHEED-Messungen wurden auch zum ersten Mal während der Laserablation von YSZ auf (100)Si-Substraten mit einer natürlichen SiO_2 -Schicht angewendet. YSZ wächst, trotz der SiO_2 -Schicht, gerichtet auf dem Si-Substrat auf. Die Modulation durch das gepulst abgeschiedene YSZ ist nur ganz schwach, da die pro Laserpuls abgeschiedene Schichtdicke nur 0.02nm beträgt. Die Kristallqualität der Schicht verbessert sich mit wachsender Schichtdicke. Mit Channeling konnte ebenfalls diese Verbesserung der Schichtqualität bestätigt werden und darüber hinaus die Defekte als Versetzungen identifiziert werden. Nach einer YSZ-Schichtdicke von 40nm ist das Dechanneling und damit die Schichtqualität konstant.

Im Fall der Ablation von SrTiO_3 und YSZ wurden keine 'Droplets' auf der Schichtoberfläche beobachtet. Das kann zum Einen an der Verwendung eines einkristallinen SrTiO_3 -Targets liegen und zum Anderen durch gleichmäßigen und geringen Abtrag im Falle des polykristallinen YSZ-Targets verursacht sein.

6. Literaturverzeichnis

1. J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986)
2. M.K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987)
3. H. Meda et al., Jap. Journal of Appl. Phys. **27**, 209 (1988)
4. Z. Z. Sheng et al., Appl. Phys. Lett. **52**, 1738 (1988)
5. L. Gao, Z.J. Huang, R.L. Meng, J.G. Lin, F. Chen, L. Beauvais, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue und C.W. Chu, Physica C **213**, 261 (1993)
6. C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng, Y.Y.Xue, Nature **365**, 323 (1993)
7. V.N. Glyntev, M. Siegel, J. Schubert, W. Zander, U. Poppe, H. Soltner, A.I. Braginski, C. Heiden, IEEE Trans. Appl. Supercond. **3**, 2369 (1993)
8. G. Friedl, G. Daalmans, M. Vildic, D. Uhl, F. Bömmel, B. Roas, B. Hillenbrand, B. Stritzker, H.E. Hoenig, IEEE Trans. Appl. Supercond. **3**, 2018 (1993)
9. J. Fröhlingsdorfer, W. Zander, B. Stritzker, Solid State Commun. **67**, 965 (1988)
10. B. Roas, L. Schultz, G. Endres, Appl. Phys. Lett. **53**, 1577 (1988)
11. A. Inam, M. S. Hedge, X. D. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. F. Miceli, E. W. Chase, C. C. Chang, J. M. Tarascson, J. B. Wachtman, Appl. Phys. Lett. **53**, 908 (1988)
12. G. Koren, A. Gupta, R. J. Baseman, Appl. Phys. Lett. **54**, 1920 (1989)
13. J. Schubert, P. Prieto, U. Poppe, International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques, 9, Genf, Schweiz, (1989)
14. X. X. Xi, J. Geerk, G. Linker, Q. Li, O. Meyer, Appl. Phys. Lett. **54** (23), 2367 (1989)
15. A. Höhler, D. Guggi, H. Neeb, C. Heiden, Appl. Phys. Lett. **54** (11), 1066 (1989)
16. T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, H. Mazaki, Japn. J. Appl. Phys. **27**, L91 (1988)
17. F. Baudenbacher, H. Karl, P. Berberich and H. Kinder, J. Less-Common Metals **164&165**, 269 (1990)

18. A. Inam, X.D. Wu, T. Venkatesan, S.B. Ogale, C.C. Chang, D. Dijkkamp, Appl. Phys. Lett. **51**, 1112 (1987)
19. B. Stritzker, J. Schubert, U. Poppe, W. Zander, U. Krüger, A. Lubig and Ch. Buchal, J. Less-Common Metals **164&165**, 279 (1990)
20. D. B. Geohegan, Appl. Phys. Lett. **60**, (22) 1992
21. G. Linker, E. Brecht, J. Geerk, O. Meyer, B. Rauschenbach, J. Reiner, J. Remmel, Ch. Rietschel und L. Wang, *High Tc Superconductor Thin Films*, edited by Correra, Elsevier Science Publishers (1992)
22. P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London, 1971
23. M. Prutton, Surface Physics, Clarendon Press, Oxford 1975
24. P. R. Pukite, J. M. Van Hove, and P. I. Cohen, Appl. Phys. Lett. **44** (4), 456 (1984)
25. B. A. Joyce, J. H. Neave, J. Zhang, und P. J. Dobson, in Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surface, herausgegeben von P. K. Larsen und P. J. Dobson, Plenum Press, NATO ASI Series
26. P. K. Larsen, P. J. Dobson, J. H. Neave, B. A. Joyce, B. Bolger, und J. Zhang, Surface Sci. **169:176** (1986)
27. J. Zhang, J. H. Neave, P. J. Dobson, and B. A. Joyce, Appl. Phys. **A42**, 317 (1987)
28. J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite, und P. I. Cohen, J. Vac. Sci. Technol. **B1**, 741 (1983)
29. P. I. Cohen, P. R. Pukite, J. M. Van Hove, und C. S. Lent, J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 1251 (1986)
30. J. Sudijono, M.D. Johnson, C.W. Snyder, M.B. Elowitz, and B.G. Orr, Phys. Rev. Lett. **69** (19), 2811 (1992)
31. R. H. Fowler, L. Nordheim: Proc. Roy. London **A119**, 173 (1928)
32. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel; Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1992); Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982); Physica **109/110b**, 2075 (1982)
33. Josef Hartmann, Diplomarbeit TU München und Univ. Augsburg, September 1993
34. I. Cameron, Phys. Rev. **90**, 839 (1953)
35. Leonard C. Feldman, James W. Mayer, S. Thomas Picraux, Materials Analysis by Ion Channeling, Academic press, New York 1982; K. Gärtner, K. Hehl, G. Schlottz-

- hauer, Nucl. Instr. & Meth. **B4**, 63 (1984)
36. Sze: Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, New York 1981
 37. Promotion von Ludwig Hoffmann, Univ. Augsburg, 'Halleffekt an YBCO-Schichten' 1993
 38. j_c wurde für einige YBCO-Schichten auf (100)MgO in Grenoble am LEPES gemessen Dr. Jean Dumas
 39. B.P. Thrane, J. Dumas, S. Revenaz, R. Buder und C. Schlenker, Journal of Alloys and Compounds **195**, 587-590 (1993)
 40. Randy W. Simons, SPIE Vol. 1187 *Processing of Films for High Tc Superconduction Electronics* (1989)
 41. D. C. Mattis und J. Bardeen, Phys. Rev. **111**, 412 (1958)
 42. Hochfrequenzeigenschaften wurden an der Universität Wuppertal von Susanne Orbach und Stefan Hensen gemessen.
 43. Frederick Reif, *Statistische Physik und Theorie der Wärme* (Walter de Gruyter, Berlin, 1985)
 44. William H. Press, Brian P. Flannery, Saul. A. Teukolsky, William T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press
 45. M.E. Parks, N. Navrotsky, A. Mocala, und K. Mocala, Journal of Solid State Chemistry **79**, 53 (1989)
 46. J.D. Jorgensen, B.W. Veal, B.W. Veal, A. Pl, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, und W. Kwok, Phys. Rev. **B 41**, 1863 (1990)
 47. Y. Ishizawa, Physica **148B**, 315 (1987)
 48. A. Ono, Jap. J. of Appl. Phys. Lett. **26**, L1223 (1987)
 49. T. Teraschima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto and K. Hirata, Appl. Phys. Lett. **53** (22), 2232 (1988)
 50. J. Z. Wu, P. Y. Hsieh, A. V. McGuire, D. L. Schmidt, L. T. Wood, Y. Shen and W. K. Chu, Physical Review B **44** (22), 12 643 (1991-II)
 51. W.A.M. Aranik, E.M.C.M. Reuvekamp, M.A.J. Verhoeven, M.V. Pedyash, G.J. Gerritsma, A. van Silfhout, H. Rogalla und T.W. Ryan, Appl. Phys. Lett. **61**, (1992)
 52. J. Mannhart, D.G. Schlom, J.G. Bednorz, und K.A. Müller, Phys. Rev. Lett. **67**, 2099 (1990)

53. J. Mannhart, J.G. Bednorz, K.A. Müller, D.G. Schlom, und J. Ströbel, *Journal of Alloys and Compounds* **195**, 519-526 (1993)
54. T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, und H. Terauchi, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2684 (1990)
55. H. Koinuma, M. Yoshimoto, H. Nagata, und T. Tsukahara, *Solid State Commun.* **80**, 9 (1991)
56. M. Tanai, T. Kawai, und S. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 771 (1990)
57. M. Y. Chern, A. Gupta, und B. W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3045 (1992)
58. H. Koinuma, H. Nagata, T. Tsukahara, S. Gonda, und Yoshimota, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2027 (1991)
59. T. Matsumoto, T. Kawai, K. Kitahama, und S. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2039 (1991)
60. Yoshikazu Fujii, Kazumasa Narumi, Kenji Kimura, Michi-hiko Mannami, Toyoyuki Hashimoto, Kiyoshi Ogawa, Fumihiko Ohtani, Tamio Yoshida, und Masatoshi Asari *Appl. Phys. Lett.* **63** (15), 2070 (1993)
61. H. Bethge, in *Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces*, herausgegeben von M.G. Lagally, Plenum Press, NATO ASI Series B: Physics Vol. 239, 1990)
62. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, Clarendon Press 1956
63. D. G. Schlom, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, R. F. Broom, A. Catana, T. Frey, Ch. Gerber, H.-J. Güntherodt, H. P. Lang, und J. Mannhart, *Z. Phys. B* **86**, 163 (1992)
64. Tsunemi Sugimoto, Nubuhiko Kubota, Yuh Shiohara, Shoji Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **63** (19), 2697 (1993)
65. Koinuma, H. Nagata, T. Tsukahara, S. Gonda, und M. Yosimota, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2027 (1991)
66. Persönliche Mitteilung von Dr. J. Schubert, KfA-Jülich
67. M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Kanda, H. Koinuma, K. Horiguchi, M. Kumagai, und K.Hirai, *Appl. Phys. Lett.* **61** (22), 2659 (1992)
68. F. Baudenbacher, H. Karl, P. Berberich und H. Kinder, in *Science and Technology of Thin Film Superconductors 2*, herausgegeben von D. McConnell und Rommel Noufi (Plenum Press, New York 1990) pp. 351
69. H.U. Krebs, Ch. Krauns, Xiaoguang Yang und Ulrich Geyer, *Appl. Phys. Lett.* **59** (17), 2180 (1991)

70. R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewisk, W.F. Peck Jr. und L.W. Rupp Jr., *Physica C* **165**, 419 (1990)
71. R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak und D. Werden, *Phys. Rev. B* **36**, 5719 (1987)
72. Y. Ishizawa, O. Fukunaga, H. Nozaki, T. Tanaka und A. Ono, *Physica B* **148**, 315 (1987)
73. V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, A.F. Marschall, R.H. Hammond, M.R. Beasley, *Journal of Materials Research* **6**, 682 (1991)
74. G. Mezey, J. Gyulai, T. Nagi, E. Kotai und A. Manuaba in: *Ion Beam Surface Layer Analysis*, eds. O. Meyer, G. Linker und F. Kappler, Plenum Press, New York, 303, 1976
75. B.K. Patnaik, C.V. Barros Leite, G.B. Baptista, E.A. Schweikert, D.L. Cocke, L. Quinones und N. Magnussen, *Nucl. Instr. Methods B* **35**, 159 (1988)
76. E.C. Jones, D.K. Christen, J.R. Thompson, R. Feenstra, S. Zhu, D.H. Lowndes, J.M. Phillips, M.P. Siegal and J.D. Budai, *Phys. Rev. B* **47** (14), 8986 (1993-II)
77. R. Feenstra, T.B. Lindemer, J.D. Budai, and M.D. Galloway, *J. Appl. Phys.* **69**, 6569 (1991)
78. N. G. Stoffel, P. A. Morris, W. A. Bonner, B. J. Wilkens, *Phys. Rev. B* **37** (4), 2297 (1988)
79. D. K. Fork, D. B. Fenner, G. A. N. Connell, J. M. Phillips, and T. M. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1137 (1990)
80. A. Lubig, Dissertation, Universität Köln, 1991
81. A. Lubig, Ch. Buchal, W. Zander und B. Stritzker, *Nucl. Instr. Methods B* **50**, 114 (1990)
82. A. Lubig, Ch. Buchal, J. Schubert, C. Copetti, D. Guggi, C.L. Jia und B. Stritzker, *J. Appl. Phys.* **71** (11), 5560 (1992)
83. A. Bardal, M. Zwerger, O.Eibl, J. Wecker und Th. Matthée, *Appl. Phys. Lett.* **61** (10), 1243 (1992)

Danken möchte ich:

Herrn Prof. Dr. B. Stritzker für die Aufnahme in seinen Mitarbeiterkreis, außerdem für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen die Er geschaffen hat. Darüber hinaus möchte ich Ihm für die Diskussionen und hilfreichen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Herrn J. Hartmann, der im Rahmen seiner Diplomarbeit die RBS- und Channeling Messungen durchgeführt und ausgewertet hat. Außerdem möchte ich in diesem Zusammenhang Herrn D. Donimierski für die Betreuung des Tandem-Beschleunigers und für einige technische Aufbauten und Ratschläge danken.

Herrn Priv. Doz. Dr. G. Müller (Univ. Wuppertal), der im Rahmen eines Esprit-Projektes wichtige Partner europaweit mobilisiert und damit einen regen und sehr aufschlußreichen Austausch von Schichten und Meßmethoden angeregt hat. In diesem Zusammenhang möchte ich Stefan Hensen, Susanne Orbach und Martin Lenkens für die Durchführung der Oberflächenimpedanzmessungen an den Schichten bedanken.

Herrn L. Hofmann für die gute Zusammenarbeit und die vielen konstruktiven Diskussionen.

Herrn Dr. J. Dumas, Frau Prof. Claire Schlenker und B. Thrane vom LEPES in Grenoble für die MAMA- und Röntgenmessungen, die ebenfalls im Rahmen des Esprit Projektes durchgeführt wurden.

Der Bayerischen Forschungsstiftung FORSUPRA und ESPRIT für finanzielle Unterstützung und die dadurch ermöglichte Zusammenarbeit mit den oben genannten Partnern und noch weiteren hier nicht genannten Personen und Gruppen.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Experimentalphysik IV für viele anregende Diskussionen und die sehr gute Zusammenarbeit. Vor allem Herrn H.-D. Mieskes, der in der Endphase meiner Dissertation im Rahmen seines Fortgeschrittenen Praktikums noch einige Schichten für unsere Esprit- und Forsupra-Partner hergestellt und optimiert hat. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Herrn. S. Henke danken, der vor dem Beginn und während meiner Tätigkeit den Einkauf einiger Meßgeräte erledigt hat.

Herrn W. Zander, der die Laser Ablation in Augsburg aufgebaut hat und uns dadurch einen zügigen Beginn der Forschungsarbeiten erleichtert hat.

Publikationen des Autors:

H. Karl, W. Dietsche, A. Fischer and K. Ploog: *Imaging of the Phonon-Drag in GaAs-AlGaAs Heterostructures*; Phys. Rev. Lett. 61, **20**, 2360 (1988)

A. Lega, H. Karl, W. Dietsche, A. Fischer and K. Ploog: *Phonon-Drag Effect in GaAs-AlGaAs Heterostructures by Monochromatic Phonons*; Surface Science **229**, 116-118 (1990)

F. Baudenbacher, H. Karl, P. Berberich and H. Kinder: *In-Situ RHEED Studies of Initial Growth Stages of YBCO-Films by Thermal Co-Evaporation*; in *Science and Technology of Thin Film Superconductors 2*, edited by Robert D. McConnell and Rommel Noufi (Plenum Press, New York 1990) p. 351

F. Baudenbacher, H. Karl, P. Berberich and H. Kinder: *RHEED Studies of Epitaxial Growth of YBCO-Films Prepared by Thermal Co-Evaporation*; Journal of Less-Common Metals, **164 & 165**, 269-278 (1990)

Ch. Ziegler, F. Baudenbacher, H. Karl, H. Kinder and W. Göpel: *Interface Analysis of the System Si/YBa₂Cu₃O_{7-x}*; Fres. Z. Analyt. Chem., Band **341**, 308 (1991)

H. Karl and B. Stritzker: *Reflection High-Energy Electron Diffraction Oscillations Modulated by Laser-Pulse Deposited Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}*; Phys. Rev. Lett. 69, **20** 2939 (1992)

H. Karl and B. Stritzker: *In-Situ RHEED Studies of YBCO-Film Growth during Pulsed Laser Deposition*; IEEE Transactions on Applied Superconductivity **3**, 1, 1594 (1993)

H. Karl and B. Stritzker: *RHEED-Oscillations during Pulsed Laser Deposition of YBCO*; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 285, 1993 Materials Research Society

H. Karl, J. Hartmann and B. Stritzker: *In-Plane Lattice Constant Relaxation during Laser Ablation of YBCO and YSZ*; akzeptiert für Publikation in Thin Solid Films 1994

G. Dortmann, J. Erxmeyer, S. Blässer, J. Steiger, T. Paatsch, A. Weidinger, H. Karl and B. Stritzker: *Hydrogenation of Thin YBCO Films: Electrical Transport and Structure Properties of $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ and $Y_1Ba_2Cu_4O_8$* ; Phys. Rev. B. 49, 600 (1994)

A. Neminsky, B.P. Thrane, J. Dumas, R. Buder, C. Schlenker, H. Karl, Th. Bollmeier, B. Stritzker, M. Brunel: *Thickness Dependence of the Irreversibility Line of $YBa_2Cu_3O_7$ Thin Films Studied by Magnetic and Microwave Measurements*; in Proceedings on Appl. Superconductivity 1993 EUCAS, ed. H.C. Freyhardt, DGM-Verlag, Vol. 2, 1025 (1993)

A. Neminsky, J. Dumas, B.P. Thrane, C. Schlenker, H. Karl, B. Stritzker: *Thickness Dependence of the Irreversibility Line in $YBa_2Cu_3O_7$ Epitaxial Thin Films*; submitted to Phys. Rev. B.